[illegible]

PHYSIKALISCHE CHEMIE

[illegible] UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

[illegible] VON

[illegible] OSTWALD [illegible] J. H. VAN 'T HOFF

[illegible] MITWIRKUNG

[illegible], G. BREDIG IN KARLSRUHE [illegible], [illegible] GOLDSCHMIDT IN [illegible], F. HABER IN DAHLEM, [illegible], H. C. JONES IN BALTIMORE, [illegible] LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, [illegible] A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, [illegible] W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, [illegible] IN LEIPZIG, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XC. BAND. 2. HEFT

MIT [illegible] IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

[illegible]

[illegible]

Preis des Bandes ([illegible] Hefte) M. [illegible]

Bücherschau.

Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken.

(Nachtrag.)

Von

E. Beckmann und O. Liesche.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 2. 15.)

Kritik einiger Fehlerquellen und der Genauigkeit der Druckeinstellung.

Im Anschluss an unsere ebullioskopischen Untersuchungen bei vermindertem Druck[1]) hat uns Herr Privatdozent Dr. Karl Jellinek[2]) in dankenswerter Weise auf einen Fehler hingewiesen, der zwar bei Atmosphärendruck kaum in Betracht kommt, jedoch bei vermindertem Druck erhebliche Werte annehmen kann.

Es handelt sich hierbei um eine Fehlerquelle, auf die schon im Jahre 1889 E. Beckmann[3]) mit folgenden Worten aufmerksam gemacht hat: „Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunkts selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen. Nimmt eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0·002°".

Kurz darauf[4]) wurde der gleiche Fehler nochmals diskutiert mit dem Resultat, dass derselbe für die Praxis vernachlässigt werden könne, zumal da unter den im Siedeapparat herrschenden Verhältnissen noch einige weitere zum Teil kompensierende kleine Abweichungen gegenüber der strengen Theorie vorliegen, und weil die praktischen Versuche eine befriedigende Übereinstimmung innerhalb 5 % ergaben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 23 und 419; **89**, 111 (1914).

[2]) Brief vom 8. November 1914.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 549 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 443 (1890).

Später geht aus Versuchen von A. Smits[1]) hervor, dass es nicht einmal angängig erscheint, den genannten Fehler auf rein theoretischer Grundlage zu korrigieren. Denn als Smits bei siedendem Wasser die Flüssigkeitssäule um 1 cm erhöhte, fand er nur ein Drittel derjenigen Erhöhung des Siedepunkts, die aus der entsprechenden Druckerhöhung gefolgert werden kann. Dies scheint, wie auch Smits andeutet, ein Beweis dafür zu sein, dass bei der starken Durchmischung der siedenden Flüssigkeit eine Korrektur des Fehlers nach rein statischen Grundsätzen nicht zum Ziele führt. Das gleiche folgt aus einem andern Versuche Smits, wonach das Senken des Thermometers um 1 cm eine andere kleinere Erhöhung des Siedepunkts bedingt, als die Erhöhung der Flüssigkeitssäule um denselben Betrag.

Hierauf hat E. Beckmann bestätigt[2]), dass die Versuche, eine Erhöhung der Flüssigkeitssäule durch Herausziehen des Thermometers zu kompensieren, zu ganz schwankenden Resultaten geführt haben. Es ist infolgedessen immer darauf geachtet worden, dass das Thermometer während der Bestimmung nicht aus seiner ursprünglichen Lage gebracht wird.

Bei der ersten Gestaltung des Siedeapparats in Birnenform war die Druckerhöhung durch Volumzunahme der Flüssigkeit dadurch praktisch fast ganz aufgehoben, dass in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus eine besondere Erweiterung vorgesehen war, so dass sich die Volumzunahme auf eine grosse Oberfläche verteilte. Die relative Kleinheit des Fehlers und die Unsicherheit einer Korrektur desselben veranlassten aber zu seiner Vernachlässigung auch bei dem Übergang zu zylindrischen Siedegefässen, welche bei Verkleinerung der Dimensionen eine noch grössere Durchwirbelung der siedenden Flüssigkeit gewährleisteten und für die Anbringung von schützenden Luft- und Dampfmänteln eine konstruktive Vereinfachung boten.

Zudem bestätigten die praktischen Ergebnisse, dass zur Erzielung guter Resultate das Hauptaugenmerk in erster Linie auf eine möglichst gute Durchwirbelung, d. h. innige Mischung von Flüssigkeit und Dampfblasen zu richten war. Denn es kommt nicht nur auf einen schnellen Austausch zwischen den verschieden warmen Flüssigkeitsschichten, sondern vor allen Dingen auf eine innige Berührung zwischen Dampf und Flüssigkeit innerhalb der ganzen siedenden Masse an, um einen Gleichgewichtszustand, d. h. einen möglichst richtigen Siedepunkt und richtige Siedepunktsänderungen zu erhalten. Die in bezug auf die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 405, 408, 417 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 134 (1902).

Wärmeverhältnisse besonders leicht kontrollierbaren und reproduzierbaren Versuche mit elektrischer Innenheizung[1]) haben diese schon früher beobachteten Verhältnisse klargelegt und die Vorschrift bestätigt, dass zur Erlangung guter Resultate ein sehr lebhaftes Sieden gehört. Eine weitere Bestätigung hierfür ist die Tatsache, dass Schaumbildung verursachende gelöste Stoffe ursprüngliche Überhitzungen, zu denen besonders Chloroform neigt[2]), sehr leicht aufheben.

Dass eine solche innige Mischung von Dampf und Flüssigkeit die Hauptbedingung für den Erfolg ebullioskopischer Bestimmungen ist, haben schliesslich unsere kürzlichen Versuche mit Quecksilber gezeigt[3]), wo die genügende schaumartige Durchmischung sich durch die verschiedensten Modifikationen des Siedeverfahrens nicht erreichen liess und nur durch mechanisches, äusserst lebhaftes Rühren erzwungen werden konnte.

Herr Dr. Jellinek machte uns darauf aufmerksam, dass der erörterte Fehler bei sinkendem Druck zunehmen muss, weil ja für alle Flüssigkeiten dabei die Grösse $\frac{dt}{dp}$ eine Zunahme erfährt. Gleichzeitig bestätigt uns Herr Dr. Jellinek, dass der Fehler bei Atmosphärendruck selbst theoretisch, d. h. nach statischer Berechnung, so gering ist, um vernachlässigt werden zu können.

Zur Verfolgung der Angelegenheit handelt es sich also zunächst einmal darum, den theoretischen Verlauf des Fehlers bei sinkendem Druck festzustellen, um hierauf nachzusehen, bis zu welchem Betrag der Fehler unter den im Siedeapparat herrschenden Verhältnissen sich geltend macht.

Wir wollen versuchen, den theoretischen Teil der Frage ganz allgemein zu beantworten.

Das Volumen der Flüssigkeitssäule wird um den Betrag $\frac{g}{s}$ vergrössert, wenn g die Menge der zugefügten Substanz, s ihr spezifisches Gewicht bedeutet, und wenn man dem Volumen der Lösung streng additiven Charakter zuschreibt, was für die meisten Fälle praktisch berechtigt ist. Die Dimensionen des von uns meist benutzten Siederohrs lassen um den Stiel des eingesenkten Thermometers herum eine Ringfläche von etwa 4 qcm. Wenn ferner das spezifische Gewicht der verdünnten Lösung dem spezifischen Gewicht S des Lösungsmittels gleich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 184 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 195, 203 (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 171 (1914).

gesetzt wird, so folgt für die durch die Auflösung der Substanz hervorgebrachte Druckerhöhung in mm Quecksilber:

$$\frac{10 g . S}{4 . 13{\cdot}6 s} = \frac{g . S}{5{\cdot}44 s}$$

und eine entsprechende Siedepunktserhöhung in Celsiusgraden von:

$$\delta = \frac{g . S}{5{\cdot}44 s} . \left(\frac{dt}{dp}\right).$$

Um diesen Betrag muss die gefundene Siedepunktserhöhung gegenüber der theoretischen:

$$\varDelta = p \frac{g . M}{G . m} . \left(\frac{dt}{dp}\right)$$

zu gross ausfallen, wobei die Bedeutung der Buchstaben die gleiche ist wie in unserer Abhandlung über: „Ebullioskopische Konstanten"[1].

Mithin wird das Verhältnis:

$$\frac{\delta}{\varDelta} = \frac{G . S . m}{5{\cdot}44 p . s . M} = x.$$

Der Betrag, um den eine gefundene Siedepunktserhöhung zu kürzen ist, wäre dann in Prozenten dieser gefundenen Siedepunktserhöhung:

$$\frac{100 x}{1 + x}.$$

Wie man erkennt, ist das Verhältnis $\frac{\delta}{\varDelta}$ unter einmal gegebenen Bedingungen, aber nur bei einer bestimmten Menge des Lösungsmittels bloss noch vom Druck abhängig, aber unabhängig von der Konzentration der Lösung. Darauf hat uns Herr Dr. Jellinek zuerst aufmerksam gemacht, und eine früher ausgesprochene Vermutung, dass der Fehler durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung aufgehoben werde, findet keine Bestätigung.

Die gefundene Formel möge eine praktische Durchrechnung an dem von uns bei verschiedenen Drucken untersuchten Äthylalkohol erfahren. Hierfür nehmen wir das spezifische Gewicht S des Äthylalkohols zu rund 0·8, das spezifische Gewicht der gelösten Substanz (Kampfer) zu rund 1·0 an und legen als Gewichtsmenge des Alkohols

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 347 (1914):

$$\varDelta = \frac{K . 100 g}{m . G}; \quad K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right).$$

15 g zugrunde. Das Molekulargewicht M des Äthylalkohols ist 46, dasjenige m des Kampfers 152.

Alsdann wird:

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{7{\cdot}3}{p} = x.$$

Die folgende Tabelle enthält die Berechnung des Verhältnisses $\frac{\delta}{\Delta}$, sowie des prozentualen Fehlers $\frac{100x}{1+x}$ für verschiedene Drucke:

mm Hg	$\frac{\delta}{\Delta} = x$	$\frac{100x}{1+x}$
760	0·0096	0·95
700	0·0104	1·03
600	0·0122	1·21
500	0·0146	1·44
400	0·0158	1·82
300	0·0243	2·37
200	0·0365	3·52
150	0·0487	4·64
100	0·073	6·8
50	0·146	12·7
25	0·292	22·6

Aus der Tabelle geht hervor, dass der prozentuale, theoretische Fehler erst unterhalb 150 mm die im allgemeinen als zulässig erachtete Fehlergrenze von 5 % erreicht. Nach den oben erwähnten Versuchen von Smits war aber auch beim Alkohol eine teilweise Elimination des Fehlers unter den praktischen Siedeverhältnissen zu erwarten. Zwei Versuche, welche mit siedendem Alkohol bei Atmosphärendruck und bei 157 mm ausgeführt wurden, bestätigten dies. Es wurde die Höhe der anfänglichen Säule in ruhendem Zustand festgestellt, dann bis zur Konstanz im Sieden erhalten, hierauf, ohne Unterbrechung des letztern, Alkohol aus einem Scheidetrichter langsam zutropfen gelassen, der neue Siedepunkt festgestellt, und endlich die letzte Höhe der Flüssigkeitssäule, wieder in ruhendem Zustande, abgelesen. Natürlich fand sorgfältig entwässerter, absoluter Alkohol Verwendung.

a) Bei Atmosphärendruck:

Differenz der Siedepunkte: $= 0{\cdot}039^0$
„ „ Flüssigkeitshöhen: $= 32$ mm $\Big\}\ \frac{dt}{dp} = \frac{0{\cdot}039\,.\,13{\cdot}6}{32\,.\,0{\cdot}8} = 0{\cdot}021,$

$\frac{dt}{dp}$ bei Atmosphärendruck nach Dampfspannungsmessungen: $= 0{\cdot}034.$

b) Bei 157 mm:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Differenz der Siedepunkte:} & = 0{\cdot}078^0 \\ \text{,, ,, Flüssigkeitshöhen:} & = 14\,\text{mm}\end{array}\right\} \frac{dt}{dp} = \frac{0{\cdot}078\,.\,13{\cdot}6}{14\,.\,0{\cdot}8} = 0{\cdot}095,$$

$\frac{dt}{dp}$ bei 150 mm nach Dampfspannungsmessungen: $= 0{\cdot}134$.

In beiden Fällen beträgt also der praktisch feststellbare Fehler nur etwa zwei Drittel des theoretischen. Man könnte nun zwar daran denken, für jedes Lösungsmittel diesen Bruchteil des theoretischen Fehlers in gleicher Weise empirisch festzustellen und denselben bei geringen Drucken in Rechnung zu setzen. Jedoch würde eine solche Korrektur immer noch mit einer sehr grossen Unsicherheit behaftet bleiben. Denn die eben angeführten Kontrollversuche mit reinem Lösungsmittel brauchen nicht ohne weiteres massgebend für die Lösung zu sein, weil durch die vermehrte Schaumbildung beim Sieden der Lösung manchmal schon bei kleinen Konzentrationen fast sprungweise, in andern Fällen allmählich mit wachsender Konzentration, eine Veränderung der Siedeverhältnisse, vor allem bei der Durchwirbelung von Dampf und Flüssigkeit eintritt. Von letzterer scheint aber nach Smits und nach unsern Kontrollversuchen der Bruchteil des theoretischen Fehlers abzuhängen, der sich noch praktisch bemerkbar macht. Jene Änderung der Siedeverhältnisse der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel macht sich oft dadurch geltend, dass bei Molekulargewichtsbestimmungen die aus niedrigen Konzentrationen berechneten Resultate Unregelmässigkeiten zeigen, die wir dadurch zu eliminieren pflegen, dass wir die geringen Konzentrationen nicht mit in die Serienberechnung einbeziehen, oder, mit andern Worten, dass wir als Ausgangspunkt für die Bestimmung nicht das reine Lösungsmittel, sondern eine Lösung von einer gewissen Konzentration annehmen.

Ausserdem zeigt die oben abgeleitete Formel für das Verhältnis $\frac{\delta}{\Delta}$, dass beim Äthylalkohol, sowie beim Wasser der theoretische Fehler besonders gross ausfallen muss. Denn das Molekulargewicht M des Lösungsmittels befindet sich im Nenner, und im allgemeinen kommen Lösungsmittel von bedeutend höherem Molekulargewicht in Betracht.

Schliesslich geben die unter verschiedenen, zum Teil sehr geringen Drucken[1]) mit gelöster Substanz erhaltenen Resultate die beste Bestätigung dafür, dass der Fehler unter den dynamischen Bedingungen, wie sie im Siedeapparat vorherrschen, grossenteils kompensiert wird und daher vernachlässigt werden darf. Denn die bei stark verminderten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 111 (1914).

Drucken gefundenen Abweichungen von der Theorie sind im allgemeinen nicht so gross und liegen nicht immer in dem Sinne, dass darin ein deutlicher Einfluss der besagten Fehlerquelle erkannt werden kann. Der Zweck der unterhalb 100 mm, mit Hilfe einer Gerykschen Pumpe sogar bis zu 6 mm unternommenen Versuche lag von vornherein nur darin, die Grenzen der praktischen Durchführbarkeit festzustellen. Auch innerhalb dieses niedrigen Druckbereichs ergab sich teilweise eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den inzwischen aufgestellten allgemeinen Formeln. Allerdings fallen die nach der allgemeinen Gleichung:

$$K = \frac{p \cdot M}{100} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$$

berechneten Werte, namentlich bei Anilin und Phenol zum Teil merklich geringer aus als die mit gelöster Substanz berechneten. Jedoch scheint die Abweichung, wie schon damals erörtert, an der Unsicherheit der M-Werte zu liegen (Molekulargewicht des Lösungsmittels im Dampfzustand) und vielleicht auch an der bei geringen Drucken wachsenden Unsicherheit der $\frac{dt}{dp}$-Werte.

Dagegen findet beim Anilin bis zu einem Druck von 6 mm hinab eine überraschend gute Übereinstimmung mit der Formel:

$$K = \frac{0{\cdot}004343\, M \,.\, T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$$

statt, welche durch das Zurückgreifen auf die kritischen Grössen vielleicht sogar einen von den einfachen Gasgesetzen abweichenden Wert der Dampfdichte unter den gegebenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur automatisch korrigiert.

Da sich bei den einzelnen Bestimmungsserien sogar bei höhern Konzentrationen auch der mit steigender Konzentration wachsende absolute Betrag des Fehlers nicht störend bemerkbar macht, so kann man, wie Herr Dr. Jellinek dazu bemerkt[1]), wohl annehmen, dass im allgemeinen der Rückgang anfänglich vorhandener Überhitzung ebenfalls annähernd proportional mit der Konzentration erfolgt, dass ferner der Zunahme des Fehlers bei geringen Drucken infolge der Zunahme des $\frac{dt}{dp}$-Werts auch eine Zunahme des Überhitzungsfehlers entspricht.

---

[1]) Brief vom 4. Dezember 1914.

Dies erscheint auch uns nicht unwahrscheinlich, denn zum dynamischen Sieden gehört prinzipiell immer eine gewisse Überhitzung, deren notwendiger Minimalbetrag proportional den $\frac{dt}{dp}$-Werten zunimmt und ferner davon abhängig ist, inwieweit die gelöste Substanz die Dampfauslösung und Dampfverteilung innerhalb der siedenden Lösung erleichtert.

Zusammenfassend können wir sagen, dass der erörterte, aus statischen Berechnungen ermittelte Fehler unter den im Siedeapparat herrschenden dynamischen Bedingungen sich nirgends einwandfrei und eindeutig bei Molekulargewichts- und Konstantenbestimmungen hat feststellen lassen, so dass von seiner rechnerischen Berücksichtigung abgesehen werden muss.

Im Anschluss an eine weitere Frage des Herrn Dr. Jellinek von allgemeinem Interesse seien noch einige Bemerkungen über die Genauigkeit der Druckeinstellung an dem von uns benutzten Manostaten[1]) und die entsprechende Genauigkeit der Siedepunktseinstellung gestattet.

Was zunächst die konstante Einstellung auf einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur anbelangt, so kann die Genauigkeit sehr weit getrieben werden, besonders in dem Bereich von etwa 700 bis 200 mm Druck, wo man durch sorgfältige Einregulierung des Manostaten ein so schnelles Ein- und Ausschalten der Zuluft erzielt, dass die einzelnen Stösse (mehrere in einer Sekunde) nicht mehr nachgezählt werden können. Bei sehr geringen Drucken tritt eine gewisse Trägheit dadurch ein, dass die luftverdünnten Räume des Manostaten die Druckstösse mit geringerer Geschwindigkeit fortpflanzen. Die gleiche Erscheinung beobachtet man in grosser Nähe des Atmosphärendrucks, jedoch in diesem Falle aus dem Grunde, weil die Differenz gegenüber dem innern Apparatendruck zu gering wird. Immerhin ist es möglich, bis wenige Zentimeter unter Atmosphärendruck und andererseits bis unterhalb 100 mm noch alle 1 bis 3 Sekunden einen Druckstoss zu erhalten, während welcher Zeit auch ein empfindliches Beckmannsches Thermometer den entsprechenden kleinen Temperaturschwankungen nicht zu folgen vermag, also praktisch konstant bleibt.

Bis zu welcher Genauigkeit ein einmal eingestellter Druck bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln innegehalten wird, lässt sich am besten aus der dauernden Konstanz der entsprechenden Siedetem-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 13 (1914).

peratur erkennen und berechnen. Innerhalb des genannten Intervalls von etwa 700 bis 200 mm gelang es, bei den verschiedenen Flüssigkeiten für die Dauer einer ebullioskopischen Bestimmungsserie (etwa 20 Minuten) vollständige Konstanz eines in 0·01° eingeteilten Thermometers zu erreichen, d. h. es war eine Konstanz auf etwa $\pm$ 0·001° gewährleistet. Wenn wir für die $\frac{dt}{dp}$-Werte ein Intervall von rund 0·05 bis 0·1 bei verschiedenen Flüssigkeiten annehmen, so folgt daraus eine Einstellung des Drucks auf mindestens $\pm$ 0·01 mm genau. Für längere (Stunden und Tage dauernde) Versuche darf daher wohl immer noch mit dem zehnten Teil der für kürzere Zeit angegebenen Konstanz gerechnet werden, d. h. mit $\pm$ 0·1 mm und $\pm$ 0·01°. Wie bemerkt, erhält man bei langsamerem Funktionieren des Manostaten eine fast ebenso gute Temperaturkonstanz, auch wenn bereits an den Quecksilbermenisken des Barometers die regelmässigen Schwankungen deutlich sichtbar werden.

Eine andere Frage ist es, ob bei fortgesetzt wiederholten Änderungen des Drucks die Temperatur innerhalb kurzer Zeit sich jedesmal richtig einstellt. Dies kam besonders bei der Festlegung der $\frac{dt}{dp}$-Werte in Betracht, die wir für Anilin und Phenol in dem Bereich von Atmosphärendruck bis 150 mm neu ausgeführt haben. Hierbei traten allerdings bei einer grössern Serie von Versuchen vereinzelte Unregelmässigkeiten auf, die sich sofort durch graphische Aufzeichnung der Resultate bemerkbar machten. Dies ist dadurch erklärlich, dass bei nicht genügend langsamer Vermehrung oder Verminderung des Drucks eine Störung der Siedeverhältnisse eintrat, auf deren unveränderte Erhaltung, wie oben erörtert, es ja vor allen Dingen ankommt. Unterhalb 150 mm scheint sich aber noch eine andere Störung geltend zu machen, derentwegen wir die Siedepunktskurve absichtlich nicht weiter nach abwärts verfolgt haben. Es beginnt nämlich die über der siedenden Flüssigkeit lagernde Dampfsäule eine Rolle für den Druck zu spielen, unter dem in Wirklichkeit das Sieden stattfindet, und es ist klar, dass dieselbe durch jedesmalige Änderung des Drucks eine Störung erfährt, so dass sich das frühere Gleichgewicht nicht oder wenigstens nicht leicht wieder einstellt. Aus Diskussionen über den Siedepunkt im absoluten Vakuum ist der Einfluss der Dampfsäule über einer siedenden Flüssigkeit bekannt, und es ist leicht einzusehen, dass bei Messungen auf $\pm$ 0·001° dieser Einfluss sich auch bei kleinen Drucken geltend macht. Bei dieser Unsicherheit kommt wiederum der im Gebiet kleiner

Drucke schnell wachsende $\frac{dt}{dp}$-Wert, sowie der trägere Druckausgleich im stark luftverdünnten Raum in Betracht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Fehler diskutiert, der infolge Druckzunahme dadurch entsteht, dass durch Hinzufügen von Substanz die siedende Flüssigkeitssäule erhöht wird. Der Fehler nimmt zwar bei niedrigen Drucken erhebliche theoretische Werte an, die jedoch bei Kontrollversuchen mit reinem Lösungsmittel nie zum vollen Betrag in Erscheinung traten. Bei ebullioskopischen Konstanten- und Molekulargewichtsbestimmungen hat sich der Fehler nicht in dem Sinne geltend gemacht, dass sich genügende Anhaltspunkte für eine zahlenmässige Korrektur bieten.

2. Eine Erörterung über die Genauigkeit der Druckeinstellung durch den Manostaten führt für das günstige Intervall von 700 mm bis 200 mm zu einer Konstanz bis mindestens auf $\pm 0{\cdot}01$ mm für kürzere, $\pm 0{\cdot}1$ mm für längere Betriebszeit. Die entsprechende Temperatureinstellung ist von der jeweiligen Grösse des $\frac{dt}{dp}$-Werts abhängig und ist im Mittel auf $\pm 0{\cdot}001^0$, bzw. für längere Zeit auf $\pm 0{\cdot}01^0$ konstant zu erhalten.

Bei Druck-Temperaturdifferenzbestimmungen traten vereinzelt Unregelmässigkeiten infolge Störung der konstanten Siedeverhältnisse auf. Bei geringen Drucken, von etwa 150 bis 100 mm ab, wächst die Unsicherheit solcher Bestimmungen infolge der beträchtlichen Zunahme der $\frac{dt}{dp}$-Werte und wahrscheinlich infolge des Einflusses der über der siedenden Flüssigkeit gelagerten relativ schweren Dampfsäule.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, den 1. Febr. 1915.

Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. II.

Von

H. C. S. Snethlage.

(Eingegangen am 10. 3. 15.)

II. Wässerige Lösungen.

Im ersten Abschnitt dieser Untersuchung[1]) haben wir einige der Gesetze, welche das Verhalten der beiden Gruppen von Elektrolyten (die unveränderliche und die veränderliche) in alkoholischer Lösung beherrschen, kennen gelernt. Wir haben gefunden, dass die Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe (welche die Salze und die sehr starken Säuren umfasst) sich so verhalten, als ob sich nur eine Art von Teilchen in denselben befände. Alle wohl untersuchten Eigenschaften (mit Ausnahme der Siedepunktserhöhung)[2]) sind, pro Mol berechnet, von der Konzentration unabhängig, oder eine solche Funktion von der Bruttokonzentration, dass nur die genannte Annahme mit den Tatsachen im Einklang ist. Die Lösungen von Elektrolyten der zweiten Gruppe (welche die meisten organischen Säuren und wohl auch Basen umfasst) verhalten sich, als ob sich in ihr zwei Arten Teilchen befinden. Die eine Art ist aktiv (sowohl katalytisch wie elektrisch), die zweite aber ist sehr viel weniger oder praktisch nicht wirksam. Hier beherrscht das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz das Konzentrationsverhältnis zwischen beiden Arten, und dieses Gesetz, kombiniert mit einer einfachen additiven Formel, erlaubt es auch, die Eigenschaften (zunächst nur katalytische) dieser Lösungen im voraus zu berechnen. Auch haben wir gesehen, dass die aktiven Moleküle der Elektrolyte der zweiten Gruppe praktisch ebenso wirksam sind, wie die Moleküle der Elektrolyte der ersten Gruppe. Es zeigte sich aber, dass doch zwischen den aktiven Molekülen von verschiedenen Elektrolyten der ersten Gruppe, welche

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 1 (1915).

[2]) Es gibt aber auch verschiedene starke Elektrolyte, welche in alkoholischer Lösung eine zwar abnorme, aber von der Konzentration unabhängige Veränderung der Dampfspannung hervorrufen. Vgl. A. F. Tower u. German, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2449 (1914).

ein gemeinschaftliches Ion besitzen, in bezug auf die diesem Ion zukommenden Eigenschaften feinere Differenzen bestehen[1]). Die Unterschiede hängen in einfacher Weise von dem elektrochemischen Charakter des nicht gemeinschaftlichen Ions (Stellung in der Spannungsreihe) ab.

Der Umstand, dass diese Differenzen von der Konzentration unabhängig sind, kombiniert mit der Tatsache, dass auch die Wirksamkeit der Lösungen dieser Elektrolyte nicht von der Konzentration abhängt (alles pro Mol berechnet), hat durch eine einfache Überlegung zu dem Schluss geführt, dass die aktiven Moleküle nicht in unabhängige Ionen gespalten sind. Dieses Ergebnis, zunächst für die erste Gruppe erhalten, wurde auf Grund der grossen Ähnlichkeit zwischen den aktiven Molekülen von Elektrolyten der beiden Gruppen auch auf die zweite ausgedehnt. Für eine ausführliche Begründung sowie für eine Arbeitshypothese muss auf die zitierte Untersuchung verwiesen werden.

Wenn es gelingt, nachzuweisen, dass die gleichen Gesetze und dieselbe Hypothese sich auf die Lösungen von Elektrolyten in einem andern Lösungsmittel anwenden lassen, wird man die Vermutung hegen dürfen, dass die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten eine allgemeine Bedeutung haben und wenigstens für eine grössere Anzahl Lösungsmittel gelten werden. Die einfache Proportionalitätsformel, welche für die Elektrolyte der ersten Gruppe von so grosser Bedeutung ist, möchte bereits zu einer solchen Vermutung geneigt machen.

Es ist nun möglich, nachzuweisen, dass die Elektrolyte in wässeriger Lösung sich qualitativ in nichts unterscheiden von den Elektrolyten, welche in Alkohol (Methyl- oder Äthyl-) gelöst sind.

Um auf die Gültigkeit der entwickelten Anschauungen und Formeln zu prüfen, werden wir besonders auf folgendes zu achten haben:

Nach der Annahme von Arrhenius muss für eine bestimmte Ioneneigenschaft einer Elektrolytlösung Proportionalität bestehen zwischen Ionenkonzentration $\left(C \cdot \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$ und dem quantitativen Ausdruck dieser Eigenschaft. Voraussetzung ist dabei, dass die Lösung genügend verdünnt sei. Bei welcher Ionenkonzentration die verlangte Proportionalität auftritt, ist gleichgültig, da wir über die Konzentrationsgrenze, oberhalb welcher störende Einflüsse auftreten, nichts sicheres wissen. Nach der in Abschnitt I entwickelten Hypothese dagegen muss für die erste Elektrolytgruppe Proportionalität bestehen zwischen der Bruttokonzen-

[1]) Dieses ist nur gezeigt worden für Elektrolyte der ersten Gruppe, gilt aber vielleicht für alle.

tration und der erwähnten Ioneneigenschaft. Für die obere Konzentrationsgrenze gilt das gleiche wie eben angegeben (Kriterium I).

Wir werden sehen, dass der zweite Satz für Elektrolyte wie Kaliumchlorid, Salzsäure, Natriumhydroxyd, in wässeriger Lösung allgemein in Übereinstimmung ist mit der Erfahrung. Dieser Umstand wäre sowohl durch die Annahme, dass der Dissociationsgrad, unabhängig vom Volumen, 0 ist, wie durch die Annahme, dass sein Wert 1 beträgt, zu erklären. Es ist besonders wichtig, dieses hier zu berücksichtigen, da die kryoskopischen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden in wässeriger Lösung (im Gegensatz zu alkoholischer) zu Werten führen, welche unter den üblichen Annahmen einen „Dissociationsgrad" von nahezu 1 anzeigen. Machen wir die letztere Annahme, so geht daraus unabweisbar der Schluss hervor, dass Lösungen von verschiedenen Elektrolyten, welche ein Ion gemeinschaftlich haben, sich bei genügender Verdünnung in bezug auf die diesem Ion zukommenden Eigenschaften identisch verhalten müssen, jedenfalls, dass eventuelle Differenzen mit der Konzentration nach 0 konvergieren müssen[1]. Machen wir aber, wie für die alkoholischen Lösungen, die Annahme, dass die Elektrolyte überhaupt nicht in ihre Ionen zerfallen sind, sondern, dass die charakteristischen Elektrolyteigenschaften von einer ungleichmässigen Verteilung der elektrischen Ladung im Moleküle, welche nicht von einer Ionenspaltung begleitet wird, herrühren, so ist zu erwarten, dass zwischen solchen Lösungen Differenzen bestehen, welche von der Konzentration unabhängig sind (Kriterium II). Denn das ganze Molekül, also auch das nicht gemeinschaftliche Ion, ist bestimmend für die Eigenschaften des Elektrolyten. Solche Unterschiede, wie sie bereits für alkoholische Lösungen spektrochemisch, elektrisch und katalytisch nachgewiesen wurden, sind in wässeriger Lösung noch allgemeiner bekannt.

Neben diesen starken (unveränderlichen) Elektrolyten bestehen in Wasser noch solche, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen. Für diese gilt das gleiche, wie für die in Alkohol gelösten Säuren. Hier besteht ein von dem Volumen abhängiges Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven (bzw. wenig aktiven) Molekülen. Ihre katalytische Wirksamkeit wird durch die Formel:

$$k_R = \left\{ \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot k_H + \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right) k_M \right\} C$$

[1]) Hierbei muss man eine bestimmte Annahme über den Verlauf der $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} - v$-Kurve, wovon wir später zeigen werden, dass sie ausserordentlich unwahrscheinlich ist, ausschliessen.

wiedergegeben. Die Werte, die man so für k_H berechnet, stimmen überein mit denjenigen, welche man mit verdünnten Lösungen von starken Säuren aus $\frac{k_R}{c}$ findet.

Nur die starken organischen Säuren (Trichloressigsäure u. ä.) bilden eine Schwierigkeit. Die hier auftretende Komplikation lässt sich nach der entwickelten Hypothese erwarten, und ihr Verhalten kann man durch eine einfache, theoretisch abgeleitete Formel wiedergeben.

Das Zahlenmaterial zum Beleg dieser Angaben ist im folgenden zusammengestellt.

1. Die katalytische Wirkung der Salzsäure. Diese ist von W. Palmaer behufs Prüfung der Hypothese von Arrhenius untersucht worden[1]). Er fand die geforderte Proportionalität zwischen H-Ionenkonzentration $\left(C\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$ und katalytischer Wirkung (bei der Rohrzuckerinversion), allerdings erst wenn die Säurekonzentration so gering war, dass $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}99$ betrug. Ein Nichtzutreffen der Voraussetzung würde sich also kaum bemerkbar machen können. Nun haben Mc Bain und Coleman[2]) darauf hingewiesen, dass die Werte, welche Palmaer für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ benutzte, nicht ganz richtig sind. Ich habe deshalb seine Versuche umgerechnet mit neuen Zahlen, durch Interpolation aus den Angaben von A. A. Noyes und H. C. Cooper[3]) abgeleitet. Das Ergebnis der Neuberechnung zeigt folgende Tabelle, worin auch die Zahlen zur Prüfung der uns beschäftigenden Hypothese aufgenommen worden sind.

c	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$c_{H^\cdot}$	k_R	$\frac{k_R}{c_{H^\cdot}}$	$\frac{k_R}{c}$
0·1000	0·906	0·0906	0·01951	0·2154	0·1951
0·00995	0·961	0·00956	0·001833	0·1918	0·1842
0·00704	0·966	0·00680	0·001303	0·1918	0·1853
0·00500	0·971	0·00486	0·0009248	0·1905	0·1850
0·002057	0·979	0·00201	0·0003793	0·1885	0·1842
0·00099	0·983	0·000973	0·0001830	0·1881	0·1848
				Mittelwert	0·1847

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 492 (1897).

[2]) Journ. Chem. Soc. 105, 1519 (1914). Mc Bain u. Coleman haben gleichfalls eine Neuberechnung der Palmaerschen Daten ausgeführt. Sie benutzen aber die Leitfähigkeitsdaten für Kaliumchlorid, da der Dissociationsgrad von dieser Substanz und von Salzsäure bei gleicher Konzentration gleich sein sollen.

[3]) The Electrical Conductivity of aqueous Solutions. S, 141.

k_R bedeutet die gemessene Geschwindigkeitskonstante. Temperatur $= 48.2^{\circ}$.

Man sieht, dass die geforderte Konstanz von $k_R : c_{H'}$ nicht auftritt, die Abnahme beträgt von 0·01—0·001-norm. 2 %. Aber die Werte von $k_R : c$ sind von 0·01-norm. ab konstant, die Abweichungen von dem Mittelwert übersteigen nicht 0·3 %.

Hiermit ist der Nachweis geliefert, dass, ebenso wie in Alkohol, die katalytische Wirkung der Salzsäure in Wasser, wenigstens in diesem Falle, pro Mol unabhängig von der Konzentration ist und also unabhängig vom „Dissociationsgrad". Die Anwendung der additiven Formel auf die Werte von k_R für 0·01—0·001-norm. würde für $k_M : k_H$ 1 ergeben. Es ist zu bedauern, dass keine Messungen zwischen 0·01-norm. und 0·1-norm. vorliegen, denn aller Wahrscheinlichkeit nach liegt die obere Grenze für die Gültigkeit des Proportionalitätsgesetzes wesentlich höher als 0·01-norm.

Jedenfalls ist es nicht berechtigt, wie ich es früher gemacht habe[1]), und später S. F. Acree[2]), Mc Bain und Coleman[3]) und Dawson und Powis[4]), aus den Abweichungen, die bei grösserer Konzentration auftreten, abzuleiten, dass diese herrühren von einer katalytischen Wirkung von undissociierten Säuremolekülen. Denn die gefundene Proportionalität könnte dann natürlich nicht auftreten, solange nicht $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 1$ ist. Damit fällt auch die früher gegebene Erklärung der Wirkung von Chloriden auf die katalytische Wirkung von Salzsäure[5]), welche bereits O. v. Lippmann für unwahrscheinlich hielt[6]). Offenbar haben die Abweichungen von der Proportionalität einen andern Grund, den wir zunächst in einer gegenseitigen Einwirkung der Moleküle suchen werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten, welche konzentriertere Salzsäurelösungen hervorrufen, sind bei einer andern katalytischen Reaktion (Umlagerung des Acetons von der Keto- in die Enolform) von Dawson und Powis gemessen worden. Sie zeigten, dass die Versuchsergebnisse sich gut durch die additive Formel wiedergeben lassen. Nun wurde im ersten Teil dieser Untersuchung (Nachtrag) der Beweis geliefert, dass, wenn für die Leitfähigkeit eines Elektrolyten das Gesetz von

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 253 (1913).
2) Amer. Chem. Journ. **49**, 345 (1913).
3) Journ. Chem. Soc. **105**, 1519 (1914).
4) Journ. Chem. Soc. **103**, 2135 (1913).
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 246 (1913).
6) Chemiker-Zeitung **38**, 145 (1914).

Kohlrausch gilt, und für die katalytische (bzw. chemische, nichtkatalytische) Wirksamkeit die additive Formel, dass dann die kinetischen Daten sich gleich gut durch eine Formel von der Gestalt:

$$k_v = k_A \pm b\sqrt[3]{c}$$

wiedergeben lassen. Da für die Leitfähigkeit der Salzsäure das Gesetz von Kohlrausch zutrifft, lässt dieser Schluss sich auf die katalytische Wirkung dieser Säure anwenden. In folgender Tabelle sind die von Dawson und Powis gemessenen Konstanten k_v zusammengestellt mit den nach der Formel $k_v = 435 + 63{\cdot}75\sqrt[3]{c}$ berechneten Werten[1]).

Temperatur 25°.

c	k_v gem.	k_v ber.	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
0·01	448	449·5	0·971
0·02	455	454	0·959
0·05	458	459	0·940
0·1	465	466	0·921
0·2	476	473	0·897
0·5	486	486·5	0·858
1·0	515	500	0·792

Es ist einleuchtend, dass diese Art, die Resultate wiederzugeben, der Berechnung mit der additiven Formel:

$$k_v = \left\{\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} k_A + \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right) k_N\right\} c$$

vorzuziehen ist. Denn letztere ruft den Eindruck hervor, als ob $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ein Ausdruck für den Dissociationsgrad sei. Dieses ist nicht der Fall, wie aus dem Obigen bereits hervorgeht und im folgenden vollkommen sicher gestellt wird. Dazu kommt, dass die zweite Formel eine neue Konstante k_N einführt, welche hier nur mathematische Bedeutung hat (vgl. Nachtrag zu I).

Die meisten Untersuchungen umfassen ein Konzentrationsintervall, welches nicht ausreicht, um sowohl das Gebiet, wo die Proportionalität sich zeigt, wie das, wo die Kubikwurzelformel Gültigkeit erlangt, studieren zu können. Es ist aber wohl wahrscheinlich, dass für die Rohrzuckerinversion z. B., bei Salzsäurekonzentrationen, welche grösser als 0·01-norm. sind, diese Formel auch verwendbar sein wird. Es würde dann von der maximalen Konzentration, wobei sie gilt, bis zur Kon-

[1]) Die Konstanten sind mit 10^6 multipliziert.

zentration 0, folgende Formel die molaren Geschwindigkeitskonstanten wiedergeben:

$$k_v = k_A \pm \left\{b\left(\sqrt[3]{c} - \sqrt[3]{c_m}\right)\right\}.$$

k_v bedeutet die gemessene Konstante für die Einheit der Konzentration, c die Konzentration, c_m die maximale Konzentration, wobei die molekulare Wirkung des Elektrolyten noch unabhängig von der Konzentration ist, k_A diese molekulare Wirkung und b eine Konstante. Für $c < c_m$ ist das zweite Glied auf der rechten Seite fortzulassen. Das $\pm$ Zeichen soll daran erinnern, dass die molekulare Wirkung sowohl mit abnehmender Konzentration abnehmen (Salzsäure in Wasser) wie zunehmen kann (Natriumäthylat bei der Reaktion mit Halogenalkyl).

Die Formel nach Kohlrausch ist nicht nur einfacher, sondern schliesst sich der Vorstellung, welche über den Zustand gelöster Elektrolyte entwickelt wurde, vollkommen an. Dadurch eröffnet sie die Aussicht, durch Feststellung der Konstante b in verschiedenen Fällen die Ursache der Abweichung von der Proportionalität bei grösserer Konzentration kennen zu lernen. Sie scheint in dem oben durchgerechneten Fall bei 1·0-norm. nicht mehr zu gelten.

Für alkoholische Lösungen wurde gezeigt, dass ein Salzsäuremolekül bei einer solchen Konzentration, dass $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}65$ (z. B.) ist, sich katalytisch nicht wesentlich unterscheidet von einem „H-Ion“ (oder nach der neuen Terminologie: von einem aktiven Moleküle) einer Säure der zweiten Gruppe, d. w. s. die katalytische Wirkung einer alkoholischen Salzsäurelösung ist so gross, als ob alle Moleküle in Ionen gespalten (oder: aktiv) wären. Für die Säuren der zweiten Gruppe hat in Alkohol der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ eine wesentliche Bedeutung, die katalytische Wirkung ihrer Lösungen ist nur mit Hilfe der für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gemessenen Werte voraus zu berechnen. $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gibt in diesem Fall ein Mass für die Konzentration der aktiven Moleküle. Dass hier ein von dem Volumen abhängiges Gleichgewicht zwischen aktiven und nichtaktiven Molekülen besteht, folgt aus der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.

Dawson und Powis haben nun für die von ihnen untersuchte Reaktion die Werte von k_H mit Hilfe der additiven Formel für Salzsäure und vier schwächere Säuren, wovon die schwächste Essigsäure ist, bestimmt. Obwohl $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für die letztere bei den untersuchten Kon-

zentrationen rund 100 mal kleiner ist wie für Salzsäure, variiert k_H für die vier Säuren nicht stärker als von 425 bis 437. Die oben verteidigte Anwendung der Kubikwurzelformel für HCl bringt in dem Resultat keine Änderung[1]). Damit ist der gleiche Nachweis geliefert wie für die Elektrolyte in Alkohol. Wenn es uns also gelingt, nachzuweisen, dass die starken Elektrolyte in wässeriger Lösung nicht im üblichen Sinne in ihre Ionen zerfallen sind, werden wir diesen Schluss u. a. auf Grund dieser Analogie auf die Elektrolyte der zweiten Gruppe übertragen.

2. Die katalytische Wirkung der Basen ist von K. Koelichen[2]) gemessen worden bei der Umlagerung von Aceton in Diacetonalkohol, wobei er fand, dass die Wirkung von Natronlauge proportional ihrer Bruttokonzentration war. Er berechnete aber seine Resultate unter der Annahme einer Spaltung in Ionen und der Unwirksamkeit des undissociierten Moleküls. S. F. Acree[3]) zeigte, dass die Anwendung der additiven Formel bei Natronlauge für $\frac{k_M}{k_{OH}}$ den Wert 1, für Baryt 0·65 liefert. Nach der hier entwickelten Anschauung hat die Anwendung der additiven Formel auf Elektrolyte der ersten Gruppe keinen Sinn, was am einfachsten daraus hervorgeht, dass für die Natronlauge die Werte, welche man für k_M und k_{OH} berechnet, von dem Wert, welchen man für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ einsetzt, vollkommen unabhängig sind.

Findet man, dass $k_M = k_{OH}$, so will dieses nichts anderes sagen, als dass die Wirkung einer solchen Lösung pro Mol von der Konzentration unabhängig ist.

Die folgenden Tabellen zeigen die von Koelichen gemessenen Konstanten, und die Werte, welche er berechnete unter der Annahme, es mit einer OH-Ionenreaktion zu tun zu haben (k_k). Unter $k_{\text{ber.}}$ sind die Werte angegeben, welche ich fand unter Annahme, dass die Molwirkung der Laugen von der Konzentration unabhängig ist.

Man ersieht aus den Tabellen, dass bei beiden Basen die Berechnung nach der zweiten Methode eine etwas bessere Übereinstimmung liefert.

Für schwächere (organische) Basen zeigte K., dass sie für die Wir-

[1]) Wie im Nachtrag zu I nachgewiesen wurde, ist k_H (oder k_A) nach der additiven Formel identisch mit k_A nach der Kubikwurzelformel. Auch wenn unterhalb 0·01-norm. HCl die molekulare katalytische Wirkung unabhängig von der Konzentration wird, bleibt das Ergebnis unverändert, da die molekulare Konstante für die Konzentration 0·01-norm. bereits 448 beträgt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 261 (1900).

[3]) Amer. Chem. Journ. **49**, 315 (1913).

kung des *OH*-Ions Werte liefern, welche der Grössenordnung nach mit den Werten für *OH* aus Natronlauge und Baryt identisch sind.

NaOH. 25°.

c	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$k_{beob.}$	k_k	Diff. in %	$k_{ber.}$ [1]	Diff. in %
0·0942	0·92	0·0218	(0·0218)	0·0	0·0222	+ 1·8
0·0471	0·956	0·0111	0·0112	+ 0·9	(0·0111)	0·0
0·01884	0·977	0·00437	0·0458	+ 4·8	0·00444	+ 1·6
0·00942	0·986	0·00222	0·00231	+ 4·0	0·00222	0·0
0·00471	0·995	0·00105	0·00117	+11·4	0·00111	+ 5·4

Ba(OH)₂. 25°.

c	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$k_{beob.}$	k_k	Diff. in %	$k_{ber.}$	Diff. in %
0·0942	0·85	0·0204	0·0199	— 2·4	0·0216	+ 6·9
0·0471	0·89	0·0108	0·0104	— 3·7	(0·0108)	0·0
0·01884	0·94	0·00423	0·00441	+ 4·3	0·00432	+ 2·1
0·00942	0·975	0·00217	0·00229	+ 5·5	0·00216	— 0·4
0·00471	0·99	0·00106	0·00116	+ 9·4	0·00108	+ 1·9

3. Bedeutend günstiger liegen die Verhältnisse bei der Esterverseifung durch Natronlauge.

Für diese Reaktion zeigte Sv. Arrhenius[2]), dass die Base proportional ihrer Bruttokonzentration wirkt.

Verseifung von Äthylacetat durch Natronlauge. 24·7°.

c	$\frac{k_R}{c}$	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
0·05	6·76	0·925
0·025	6·52	0·944
0·0125	6·48	0·959
0·00625	6·58	0·973
0·00312	6·55	0·979

Die Abweichung bei 0·05-norm. ist reell, da J. Spohr[3]) eine gleiche grosse Differenz zwischen 0·02- und 0·04-norm. Lösungen fand. Messungen bei höherer Konzentration, die erlauben würden, auf die Gültigkeit der Kubikwurzelformel zu prüfen, liegen leider nicht vor.

---

[1]) Es wurde die zweitkonzentrierteste Lösung als Ausgangspunkt genommen, da im allgemeinen die konzentrierteren Lösungen zuverlässigere Messungen erlauben, und die konzentrierteste Lösung eher einem unsymmetrischen Einfluss bei dem Experimentieren ausgesetzt ist (vorausgesetzt, dass die Messungen in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt wurden).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 114 (1887).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 209 (1888).

Auch hier ist von einer mit dem Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ zusammenhängenden Gleichgewichtsverschiebung nichts zu bemerken.

4. Über die Neutralisationswärme liegen Messungen vor, welche es erlauben, die beiden Kriterien anzuwenden.

Nach der Dissociationshypothese besteht die Neutralisation in einer Vereinigung von dem *H*- mit dem *OH*-Ion. Nach unserer Anschauung ist sie die Vereinigung von einem Säuremolekül mit dem Molekül einer Base, wobei ein Salz- und ein Wassermolekül gebildet wird. Es soll damit nicht gesagt sein, dass diese Gleichung in befriedigender Weise die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation verständlich machen kann. Das Wesentliche bei dem Vorgang sind wahrscheinlich die elektrischen Änderungen in den Molekülen und die Solvatationsänderungen. Ch. M. v. Deventer und Reicher[1]) stellten fest, dass die Neutralisationswärme von Salzsäure mit *Na*-Äthylat in absolutem Äthylalkohol den auffallend hohen Wert von 11200 kal. hat (mit Lösungen, welche bei weiterer Verdünnung keine Verdünnungswärme mehr zeigen). Setzt man zu solchen Lösungen Wasser (bei konstanter Konzentration der gelösten Substanzen), so würde man erwarten, dass, wegen des Überganges von Natriumäthylat in Natriumhydroxyd, die N.W. ansteigt. Es zeigt sich im Gegenteil eine sehr starke Abnahme, v. Deventer und Cohen[2]) fanden 8330 kal. in 90% Alkohol. Bei dem Zusatz von Wasser zu den einzelnen Lösungen findet also eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, obwohl eine „Dissociationsänderung", wie in Abschnitt I wenigstens für Salzsäure gezeigt wurde, nicht auftritt[3]). Die Wärmetönung kann also nur der Erscheinung, die wir bis jetzt als Solvatation (der Moleküle) angedeutet haben, zugeschrieben werden, und dieser Vorgang (bzw. Zustand) ist ohne Zweifel einer der wichtigsten Faktoren der den Neutralisationsvorgang begleitenden Energieabgabe.

Nach der Dissociationshypothese müssen praktisch vollständig dissociierte Lösungen von Säuren und Basen die gleiche Neutralisationswärme liefern, unabhängig von der Natur der Substanzen. Wenn bei grössern Konzentrationen Unterschiede auftreten, wird man geneigt sein, diese der unvollständigen Dissociation zuzuschreiben. Es würde diese Erklärung aber bedingen, dass die Äq. N.W. von der Konzentration

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 177 (1890); 8, 536 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 424 (1894).

[3]) Nach dem in I, Nachtrag, angegebenen darf man vermuten, dass das gleiche für Natriumäthylat gelten wird.

abhängig sei, d. w. s., die Differenzen müssen mit abnehmender Konzentration nach Null konvergieren[1]).

Nach der entwickelten Hypothese ist, in Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Verhalten der Basen und anderer starker Elektrolyte, zu erwarten, dass die N.W. von der Konzentration unabhängig ist (bereits bei Konzentrationen, welche mit einem Wert für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} < 1$ korrespondieren), und dass jede Säure—Basekombination ihren eigenen Wert für die N.W. besitzt, welche im allgemeinen verschieden sein wird von der N.W. einer andern Kombination.

Folgende Tabelle nach A. Wörmann[2]) zeigt, dass nur letztere Beschreibung den Tatsachen gerecht wird[3]).

Äq. N.W. in kal.

Temperatur	Konz. v. Säure u. Base	$KOH\,aq. + HCl\,aq.$	$NaOH\,aq. + HCl\,aq.$	$KOH\,aq. + HNO_3\,aq.$	$NaOH\,aq. + HNO_3\,aq.$
0°	1·000	—	14984	—	—
0	0·5000	14805	—	—	—
0	0·2500	14707	14580	—	—
0	0·1000	14709	14604	—	—
32	0·2500	13155	12974	13103	12928
32	0·1250	13171	12922	—	12892
32	0·05000	13160	12980	13087[4])	12935[4])

Die erste vertikale Reihe der N.W. zeigt, dass diese sowohl bei 0° wie bei 32° von 0·25-norm. ab von der Konzentration unabhängig ist bei der Neutralisation von Salzsäure mit Kalilauge. Auch hier nimmt die Wirksamkeit bei grösserer Konzentration zu. Die zweite Reihe beweist, dass die Werte für Natronlauge (gleichfalls von 0·25-norm. ab unabhängig von der Konzentration), bei 32° um rund 200, bei 0° um 100 kal. kleiner sind als die für Kalilauge[5]). Die grösste Differenz für

[1]) Wenn man die bereits S. 141, Fussnote 1, angedeutete Annahme, dass die verglichenen Substanzen eine von der Konzentration unabhängige Differenz der Werte $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ aufweisen, welche bei ganz kleiner Konzentration plötzlich verschwindet, ausschliesst; dass diese Annahme unwahrscheinlich ist, wird bei der Besprechung der Leitfähigkeit dargetan.

[2]) Ann. d. Phys. [4] 18, 775 (1905).

[3]) G. N. Lewis hat auf die Schwierigkeit, welche hier für die Dissociationshypothese vorliegt, aufmerksam gemacht. Zeitschr. f. physik. Chemie 70, 214 (1910).

[4]) $^3/_{16}$-norm.

[5]) Wenn diese Abnahme mit abnehmender Temperatur auch bei niedrigern

eine und dieselbe Base und Säure bei verschiedener Konzentration (unterhalb 0·25-norm.) beträgt (in der Originalarbeit) 80 kal. Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der beiden Basen sind also jedenfalls reell. Auch bei der Neutralisation mit Salpetersäure tritt die gleiche Differenz von 175 kal. auf.

Aber auch bei der Neutralisation einer und derselben Base mit verschiedenen Säuren werden nicht die gleichen N.W. gemessen. Salpetersäure liefert mit Natronlauge im Mittel 40, mit Kalilauge 65 kal. mehr als Salzsäure.

Der Umstand, dass die Differenz zwischen den beiden Säuren so viel geringer ist als diejenige zwischen den beiden Basen, erlaubt es, die N.W. in eine interessante Beziehung zu den andern Eigenschaften dieser Elektrolyte zu bringen.

In Abschnitt I wurde die Hypothese entwickelt, dass sämtliche charakteristischen Elektrolyteigenschaften Äusserungen einer und derselben Eigenschaft des Elektrolytmoleküls, nämlich von seiner Polarität sind. Es müssen sich also die Elektrolyteigenschaften von verschiedenen Elektrolyten immer in der gleichen Weise einreihen. Es ist auch die elektrische Leitfähigkeit eine Funktion des Moleküls, wofür wir ein Mass in dem Wert Λ_∞ haben. Wir haben gesehen, wie Säuren mit verschiedenen Werten für Λ_∞ auch verschieden stark katalytisch wirken, und dass sogar Salze die gleichen Reaktionen wie die Säuren beschleunigen können, aber, entsprechend ihrer geringen elektrischen Aktivität (Λ_∞), in viel geringerem Maße.

Wenn diese Anschauungsweise sich allgemein durchführen lässt, ist zu erwarten, dass die relativen Unterschiede zwischen der elektrischen und chemischen Aktivität von den beiden Säuren kleiner sind als die gleichen Differenzen für die beiden Basen, entsprechend dem verschiedenen Verhalten bei der Neutralisation.

Ich habe deshalb in folgender Tabelle zusammengestellt: die Werte für die Neutralisation von Kalilauge und Natronlauge mit Salzsäure bei 32° nach A. Wörmann, ebenfalls für Salzsäure und Salpetersäure mit Kalilauge, die Λ_∞-Werte für die beiden Basen bei 25°, die Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Säuren bei der Rohrzuckerinversion bei 25° nach W. Ostwald[1]) in 0·01-norm. Lösung.

Während alle andern Zahlen als sichere und vergleichbare Maße

Temperaturen bestehen bleibt, könnten die Werte des N.W. für die verschiedenen Substanzen identisch werden. Es ist dieses nicht in Widerspruch mit der Hypothese.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 307 (1885). Für Umrechnung der Konstanten auf Mol. L. Min. vgl. das Original.

für die Aktivität der Moleküle zu betrachten sind, ist diese Annahme im letzten Fall nicht gleich einwandfrei. Es lassen sich direkt wohl nur sich chemisch sehr nahestehende Substanzen vergleichen, wie solche, deren nicht gemeinschaftliche Ionen zur gleichen Gruppe des periodischen Systems gehören [vgl. die Tabelle, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 37 (1915)].

So ist z. B. für Bromwasserstoffsäure sowohl die elektrische wie die katalytische Aktivität wahrscheinlich etwas grösser als für Salzsäure:

	$\Lambda_{\infty}^{25^{\circ}}$	$k_{0\cdot01\text{-norm.}}^{25^{\circ}}$ (Ostwald, loc. cit.)
HBr	423·5	0·317
HCl	422·5 [1]	0·313

Allerdings ist hier ebenso wenig wie für Salpetersäure nachgewiesen, dass noch verdünntere Lösungen wie 0·01-norm. dieselbe molekulare Konstante aufweisen wie die 0·01-norm. Lösungen. Immerhin werden die Zahlen vergleichbar sein.

	KOH	*NaOH*	Diff. in %	*HCl*	HNO_3	Diff. in %
Chem. Aktivität	—	—	—	0·313	0·317	— 1·3
Λ_{∞}	270	247	8·5	422·5	418	1·0
Neutr. Wärme	13160	12960	1·5	13160	13095	0·4

Der Abweichung bei der chemischen Aktivität von Salz- und Salpetersäure kann man wegen obiger Überlegung nur bedingt Bedeutung beilegen. Man würde hier die Zahlen für Chlor- und Bromwasserstoffsäure einsetzen können, wofür aber die Neutralisationswärme nicht mit gleicher Genauigkeit gemessen ist.

Man sieht, dass von den beiden Basen oder Säuren immer diejenige Substanz, welche den grössern Wert für Λ_{∞} aufweist, auch die grössere N.W. besitzt. Auch zeigt sich, dass die relative Differenz zwischen den beiden Säuren viel geringer ist wie zwischen den beiden Basen.

Dieser Zusammenhang, welcher nach der Hypothese vorausgesehen werden konnte, lässt sich wohl nur durch die Annahme, dass diese Erscheinungen als Äusserungen von Eigenschaften des Moleküls zu betrachten sind, verstehen [2].

---

[1] Nach den Messungen von C. Drucker, Tarle u. Gomez ist die Differenz bedeutend kleiner. Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 8 (1913).

[2] Man kann sagen: Die Neutralisationswärme ist die Energie, welche freikommt, wenn die beiden elektrisch stark aktiven Moleküle (Base und Säure) übergehen in ein weniger aktives (Salz-) Molekül und ein nicht aktives (Wasser-) Molekül.

5. Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte der ersten Gruppe in wässeriger Lösung gilt das gleiche, was in Abschnitt I für die alkoholischen Lösungen angegeben wurde. Es sei nochmals hervorgehoben, dass die Gültigkeit des Gesetzes von Kohlrausch als eine sehr wesentliche Stütze für die entwickelte Hypothese aufzufassen ist. Auch hier ist die molekulare Leitfähigkeit eine einfache Funktion der mittlern Entfernung der Moleküle, unter der Annahme, dass sich nur eine Art Teilchen in der Lösung befindet. Die vorliegenden Arbeiten von F. Kohlrausch[1]), F. Barmwater[2]) und H. Jahn[3]) liefern so viele gut stimmende Beispiele, dass es nicht nötig ist, hier näher auf diese Seite der Frage einzugehen. Es ist aber durch die Fülle des Materials möglich, demselben noch einiges abzugewinnen, was sich als Stütze für die Hypothese verwerten lässt.

Wenn bei den starken Elektrolyten bei jeder Konzentration sämtliche Moleküle sich an der Stromleitung beteiligen, und die Änderungen der Leitfähigkeit eine Folge sind eines intra- (inter)molekularen störenden Einflusses, welcher mit der Konzentration abnimmt, so wäre es der denkbar einfachste Fall, dass die relative Abnahme der molekularen Leitfähigkeit für alle Elektrolyte die gleiche wäre. D. w. s., der Faktor a in der Gleichung von Kohlrausch:

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{c}$$

müsste eine von der Substanz unabhängige Konstante sein. Da nun aber den Molekülen verschiedener Elektrolyte verschiedene elektrische Eigenschaften zukommen, wofür, wie wir gesehen haben, der Wert Λ_∞ ein Ausdruck ist, muss man erwarten, dass ein Zusammenhang zwischen a und Λ_∞ besteht. Für einen Vergleich eignet es sich, die Formel umzuändern in:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 1 - b\sqrt[3]{c}, \quad \text{worin:} \quad b = \frac{a}{\Lambda_\infty}.$$

Je kleiner b, je schneller erreicht der Elektrolyt bei abnehmender Konzentration den Zustand, wobei sich die gegenseitigen störenden Einflüsse nicht mehr geltend machen.

Nach H. Jahn[4]) ist bei 18° für:

---

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 115, 424 (1889); **45**, 557 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900).

Salzsäure	$\Lambda_\infty = 384$[1])	und	$b = 1{\cdot}658$
Kaliumchlorid	$\Lambda_\infty = 131{\cdot}75$	und	$b = 3{\cdot}29$
Natriumchlorid	$\Lambda_\infty = 110{\cdot}75$	und	$b = 3{\cdot}72$

Man sieht daraus, je grösser Λ_∞, je kleiner b, je grösser $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ also, bei gleicher Konzentration. Viel allgemeiner ist letzteres bereits von G. N. Lewis[2]) nachgewiesen. Er zeigt, dass für eine sehr grosse Anzahl Elektrolyte bei gleicher Konzentration der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für einen Elektrolyten mit grösserem Λ_∞ immer grösser ist als für einen Elektrolyten mit kleinerem Λ_∞. Folgende unverändert von Lewis übernommene Tabellen beweisen dieses. (Nur die Δ-Kolumne ist hinzugefügt worden.)

Organische Salze mit zwei einwertigen Ionen $^1/_{32}$-norm. bei 25° [3]).

Anzahl Beispiele	Λ_∞	$\Lambda_v : \Lambda_\infty$	Δ
4	140—130	0·900	
			0·015
3	130—120	0·885	
			0·014
11	120—110	0·871	
			0·010
40	110—100	0·861	
			0·012
20	100— 90	0·849	
			0·013
1	90— 80	0·833	

Anorganische Elektrolyte mit zwei einwertigen Ionen 0·1-norm. bei 18°.

Anzahl Beispiele	Λ_∞	$\Lambda_v : \Lambda_\infty$
2	390—370	0·923
2	220—200	0·895
12	140—130	0·860
4	130—120	0·831
10	120—100	0·833
5	100— 90	0·819
2	80— 70	0·779
3	70— 60	0·761

Man kann demnach als (ersten) „Satz von Lewis" bezeichnen: „Der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist für einen starken Elektrolyten (der ersten Gruppe) mit grösserem Λ_∞ bei gleicher Konzentration immer grösser als für einen Elektrolyten mit kleinerem Λ_∞. Kombiniert mit der Gültigkeit des

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1632 (1912).

[2]) Dieser früher benutzte Wert ist, wie C. Drucker nachwies, zu hoch [Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 81 (1907), vgl. auch Fr. Kohlrausch, S. 333], auf diese Berechnungen hat das aber wenig Einfluss.

[3]) Nach Messungen von G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191 (1893).

Gesetzes von Kohlrausch geht daraus hervor: Je grösser Λ_∞, je kleiner b. Der Zusammenhang zwischen beiden Grössen scheint ein recht einfacher zu sein. Die Zahlen a und b gehören zu den wichtigsten physikalischen Konstanten der Elektrolyte. Eine genaue Kenntnis von b und Λ_∞ wird es ermöglichen, für unbekannte Fälle, wenn eine von beiden Grössen gegeben ist, die andere mit grosser Annäherung vorauszusagen.

Als zweiten Satz von Lewis kann man seine Angabe: „Der Dissociationsgrad von starken Elektrolyten ist bei gleicher Konzentration gleich," bezeichnen.

Auch nach der Dissociationshypothese ist der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ kein sicheres Mass für den Dissociationsgrad, da bekanntlich die Beweglichkeit der Ionen sich mit der Konzentration ändert. Macht man die Annahme, dass ein und dasselbe Ion die gleiche Beweglichkeit hat in Lösungen verschiedener Elektrolyte, falls diese gleich konzentriert sind, so kann man, wie Lewis zeigte, in folgender Weise nachsehen, ob der Dissociationsgrad in diesen Lösungen verschieden ist oder nicht.

Die zu vergleichenden Verbindungen mögen das gleiche Anion haben, dann gilt, wenn u_1, v_1, bzw. u_2, v_2 die Ionenbeweglichkeiten angeben:

$$\gamma_1 = \frac{\Lambda_1}{u_1 + v_1}, \quad \gamma_2 = \frac{\Lambda_2}{u_2 + v_2}.$$

n_1 und n_2 seien die Überführungszahlen des Anions, und $v_1 = v_2$. Die Substitution ergibt:

$$\gamma_1 : \gamma_2 = \frac{\Lambda_1 n_1}{\Lambda_2 n_2}.$$

Mit Hilfe dieser Formel[1]) hat Lewis eine grosse Anzahl binärer Elektrolyte in 0·1-norm. Lösung untersucht. Das Ergebnis ist, dass diese Substanzen sämtlich bei gleicher Konzentration den gleichen Dissociationsgrad besitzen müssen. Zum Beleg seien einige Zahlen aus seiner Tabelle (loc. cit. S. 1641) mitgeteilt:

	Λ_∞	$\Lambda_{0\cdot1}$	$\Lambda_{0\cdot1} : \Lambda_\infty$	n	$\Lambda_{0\cdot1} \cdot n$	$\gamma : \gamma_{KCl}$
HCl	380·0	351·4	0·925	0·1612	56·7	0·996
HNO_3	376·3	346·4	0·921	0·145	50·2	0·982
KOH	238·6	213·0	0·893	0·738	157·2	1·012
$NaOH$	217·5	195·0	0·897	0·82	159·8	1·013
KCl	130·0	112·0	0·862	0·508	56·9	1·000
$NaNO_3$	105·2	87·2	0·829	0·615	53·6	0·968

[1]) Dieselbe Formel bei Denison u. Steele, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 110 (1906).

Die Zahlen beziehen sich auf 18°. In der letzten Kolumne ist das Verhältnis zwischen dem Dissociationsgrad der betreffenden Substanz und dem von Kaliumchlorid angegeben. Obwohl $\Lambda_{0\cdot1} : \Lambda_\infty$ eine bedeutende Varianz aufweist, sind die $\gamma : \gamma_{KCl}$-Werte nahezu konstant und $= 1$. Die Umrechnung auf Substanzen mit anderem Anion erfolgt in naheliegender Weise.

Für andere Konzentrationen liegen nur wenig Zahlen vor. Ich habe dieselben Werte für einige 0·02-norm. Lösungen berechnet und bin dort zum gleichen Ergebnis gekommen.

Wie gross ist nun dieser Dissociationsgrad? Die Antwort auf diese Frage ist nach der entwickelten Hypothese leicht zu geben, er beträgt für jeden starken Elektrolyten bei jeder Konzentration 0. Will man aber den Zustand der Elektrolytmoleküle, welcher doch jedenfalls eine der Ursachen der Leitfähigkeit ist, zum Ausdruck bringen, so kann man die positive Angabe machen: der Aktivierungsgrad jedes starken Elektrolyten ist, unabhängig von der Konzentration, 1.

Diese einfachen Gesetzmässigkeiten, welche nach der Dissociationshypothese weder zu erwarten, noch verständlich sind[1]), werden, von dem verteidigten Standpunkt aus betrachtet, selbstverständlich.

Es ist bei der Besprechung der katalytischen Erscheinungen bereits wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass in wässeriger Lösung, ebenso wie in alkoholischer, eine Gruppe von Elektrolyten besteht, welche sich ganz anders verhalten wie die starken Elektrolyte. Sie folgen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, und die Beherrschung ihrer chemischen und elektrischen Wirksamkeit bietet keine Schwierigkeiten.

In wässeriger Lösung kennen wir aber noch eine dritte Gruppe von Elektrolyten, welche weder dem Ostwaldschen, noch dem Kohlrauschschen Gesetze folgen. Diese Gruppe umfasst eine grosse Anzahl starke und mittelstarke organische Säuren, wie die Halogenessigsäuren.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Existenz solcher Elektrolyte sich nach der Theorie erwarten lässt, und wie man eine einfache Formel ableiten kann, welche ihr Verhalten wiedergibt.

Bekanntlich zeigen alle Säuren, deren Affinitätskonstante grösser als etwa 0·001 ist, die Eigentümlichkeit, dass die „Konstante" einen Gang bei Änderung der Konzentration hat. Je grösser die Konstante, je stärker der Gang. Mit dieser Anomalie hat sich in letzter Zeit be-

---

[1]) Auf diesen Umstand hat Lewis selbst auch aufmerksam gemacht. Bei der Berechnung des „wirklichen Dissociationsgrads" kommt er zu einem Resultat, dass von dem obigen wesentlich abweicht.

sonders J. Kendall beschäftigt[1]). Er leitete eine Formel ab von der Gestalt:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = K + c\,\frac{1-m}{m},$$

worin K und c Konstanten sind, und $m = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist. Diese erlaubt, das Verhalten vieler organischer Säuren wiederzugeben. Es zeigte sich nun, dass c eine Funktion von K ist, je grösser K, desto grösser c. Kendall wies darauf hin, dass dieses in Zusammenhang stehen muss mit der Relation zwischen der Stärke einer Säure und dem Werte des Quotienten $\frac{k_M}{k_H}$, der gleichfalls mit der Affinitätskonstante ansteigt. Die Formel und die Grösse c haben nur empirische Bedeutung und erlauben dementsprechend nicht, diesen Zusammenhang genauer zu fassen. Es schien mir, dass es möglich sein müsste, auf Grund der entwickelten Hypothese eine Gleichung abzuleiten, welche das Verhalten der gekennzeichneten Substanzen exakt wiedergibt.

Wir sind im obigen wiederholt auf die Bedeutung, welche die elektrische Aktivität des Moleküls, wofür Λ_∞ ein Ausdruck ist, für die chemische Aktivität (k_A) hat, gestossen. In alkoholischer Lösung nimmt die katalytische Wirksamkeit von Salzsäure durch Wasserzusatz stark ab. Der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bleibt praktisch unverändert, Λ_∞ aber ändert sich stark und im gleichen Sinne wie k_A. In reinem Alkohol oder Wasser zeigen von verschiedenen Säuren diejenigen die grössere molekulare Aktivität (chemisch), welche den grösseren Wert für Λ_∞ aufweisen. Sogar geringe Unterschiede in dem einen Wert spiegeln sich gleich im andern ab.

Die Tatsache, dass diejenigen Moleküle (der Elektrolyte der zweiten Gruppe), welche nach der Dissociationshypothese als „nicht-dissociierte“ bezeichnet werden, und die hier „nicht oder wenig aktive“ genannt wurden, eine katalytische Wirkung ausüben, steht fest. Wir sind dadurch zum Schluss gezwungen, dass umgekehrt diese Moleküle auch elektrische Aktivität besitzen, d. w. s. an der Stromleitung teilnehmen.

In dieser Annahme liegt, vom Standpunkt der neuen Hypothese, nichts Befremdendes. Denn nach ihr sind es in Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe die aktiven Moleküle, welche die Stromleitung

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1275 (1912). Medd. fr. K. Vetenskap. Nobelinstitut **2**, Nr. 38 (1913).

besorgen. (Solche Lösungen enthalten nur aktive Moleküle.) Wegen der Übereinstimmung in dem Phänomen der Stromleitung bei Elektrolyten der ersten und der zweiten Gruppe, und wegen der nachgewiesenen grossen Ähnlichkeit zwischen den Molekülen der ersten und den aktiven Molekülen der letzten Gruppe sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass hier die Elektrizitätsleitung in gleicher Weise vor sich geht[1]). Wenn man einmal diese Annahme gemacht hat, ist gegen den Schluss, wozu wir uns eben gezwungen sahen: dass auch die wenig aktiven Moleküle sich an der Stromleitung beteiligen, von dieser Seite nichts einzuwenden.

Aber es liesse sich das Bedenken anführen, dass bei letzterer Annahme eine Berechnung der katalytischen Wirksamkeit der „undissociierten" Säuremoleküle aus den Leitfähigkeitsdaten mit Hilfe der Gleichung:

$$k_R = \left\{\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} k_H + \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right) k_M\right\} C$$

nicht möglich ist. Wäre das Verhältnis zwischen der katalytischen Aktivität der beiden Molekülarten (bzw. zwischen H-Ion und undissociiertem Moleküle) gleich dem Verhältnis der elektrischen Aktivitäten, so müsste die Anwendung obiger Gleichung auf zwei Lösungen mit verschiedener Säurekonzentration, für k_M Null ergeben, d. w. s., es müsste Proportionalität zwischen elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirksamkeit bestehen. Das Gegenteil ist wahr, es werden wohl messbare Werte für k_M gefunden.

Es lässt sich dieses durch die Annahme, dass die relative elektrische Aktivität des „undissociierten" Moleküls viel kleiner ist als die relative katalytische Aktivität, mit dem obigen Schluss, bezüglich der Leitfähigkeit der Säurelösungen, in Übereinstimmung bringen.

Im voraus sei mitgeteilt, dass sich das skizzierte Bild als zutreffend ergeben wird. Zur Vereinfachung sei eine entsprechende Nomenklatur eingeführt. Da die „undissociierten" Moleküle sowohl katalytisch wie elektrisch die gleichen Eigenschaften wie die aktiven (dissociierten) Moleküle aufweisen, aber in geringerem Maße, kann man ihnen den Namen: „präaktive Moleküle" beilegen, um daran zu erinnern, dass sie sich verhalten, als ob sie aktive Moleküle in präformiertem, nicht ausgebildetem Zustande wären. Die Buchstaben, welche die Eigen-

[1]) Die neue Hypothese macht eine andere Vorstellung wie die gangbare über das Wesen dieses Vorgangs notwendig. Diese wird, scheint mir, besonders eine Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zu berücksichtigen haben. Vgl. I, Zeitschr. f. physik. Chemie 90, 32 (1915).

schaften der Moleküle in ihrer Grösse ausdrücken, werden mit den Indizes A und P versehen. k_A, C_A, Λ_A $(=\Lambda_\infty)$ bedeuten die molekulare katalytische Wirkung, Konzentration, molekulare Leitfähigkeit der aktiven Moleküle, k_P, C_P und Λ_P das gleiche für die präaktiven Moleküle.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist jetzt also zu schreiben:

$$\frac{C_A^2}{C_P} = K,$$

oder wenn man, entsprechend der üblichen Nomenklatur, $\frac{C_A}{C} = \gamma$ stellt:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,v} = K.$$

Es ist bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Gültigkeit dieses Gesetzes durch die neue Hypothese in nicht so einfacher Weise wie durch die Dissociationshypothese erklärt werden kann. Es ist nicht einzusehen, weshalb die Konzentration der aktiven Moleküle im Quadrat erscheint, ein Umstand, der aber wohl erst verständlich werden kann, wenn wir den Entstehungsmechanismus von aktiven Molekülen aus präaktiven kennen werden. Dieser Vorgang vollzieht sich, wie in I wahrscheinlich gemacht wurde, unter Mitwirkung des Lösungsmittels.

Für sehr schwache Elektrolyte ist die Leitfähigkeit ein direktes Maß für γ. $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$. Die Wirkung der präaktiven Moleküle ist verschwindend klein. Für stärkere Elektrolyte aber gilt:

$$\Lambda_v = \gamma \, . \, \Lambda_A + (1-\gamma)\,\Lambda_P.$$

Stellt man zur Vereinfachung $\frac{\Lambda_P}{\Lambda_A} = r$, so ergibt sich $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ zu:

$$\gamma + (1-\gamma)\,.\,r,$$

oder:

$$\gamma = \frac{\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A} - r}{1-r}.$$

Setzt man dieses in das Verdünnungsgesetz ein, so nimmt es folgende Gestalt an:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,v} = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A} - r\right)^2}{\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}\right)(1-r)\,v} = K.$$

Ist unsere Überlegung richtig, so muss dieses modifizierte Ost-

waldsche Verdünnungsgesetz sich auf die oben charakterisierten Säuren anwenden lassen. Durch Einsetzen der empirisch bestimmten Grössen Λ_v und Λ_A für zwei verschiedene Konzentrationen [K und $(1 - r)$ fällt fort] ermittelt man r und somit K.

Ich habe die Berechnung mit einigen Säuren verschiedenster Stärke durchgeführt[1]).

Ein Vergleich der unter $K_{\text{modif.}}$ angeführten Zahlen zeigt, dass in all diesen Fällen, unterhalb einer bestimmten Konzentrationsgrenze, Konstanz auftritt. Die unbedeutenden Abweichungen bei $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure und bei Pikrinsäure in Methylalkohol wird man wohl Versuchsfehlern zuschreiben dürfen.

Der erwartete Zusammenhang zwischen der Affinitätskonstanten K und der relativen elektrischen Aktivität des präaktiven Moleküls be-

$\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure J. Kendall[2]). $r = 0.564$. $\Lambda_A = 376.0$.

v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$	γ	$K_{\text{modif.}}$	$K_{\text{Ostw.}}$
23·6	0·8213	(0·623)[3])	0·0360	0·160
38·6	0·8680	(0·703)[3])	0·0416	0·148
47·2	0·8822	0·734	0·0438	0·140
54·0	0·8935	0·755	0·0434	0·139
77·26	0·9146	0·805	0·0427	0·127
108	0·9320	0·846	0·0424	0·118
154·5	0·9495	0·883	0·0436	0·116
216	0·9605	0·910	0·0422	0·108
309	0·9710	0·934	0·0424	0·105
432	0·9790	0·951	0·0437	0·106
			$K = 0.0430$	

Dichloressigsäure J. Kendall (loc. cit.). $r = 0.110$. $\Lambda_A = 385.6$.

v	$\frac{\Lambda_s}{\Lambda_A}$	γ	$K_{\text{modif.}}$	$K_{\text{Ostw.}}$
8	0·4932	(0·449)[4])	0·0407	0·060
16	0·6004	0·554	0·0428	0·056
32	0·7083	0·672	0·0431	0·054
64	0·8032	0·779	0·0428	0·051
128	0·8782	0·864	0·0426	0·049
256	0·9314	0·923	0·0431	0·049
512	0 9634	0·958	0·0437	0·050
			$K = 0.0430$	

[1]) Alle Messungen beziehen sich auf 25°.

[2]) Medd. Nobelinst. 2, Nr. 38 (1913).

[3]) Auch mit der Konstante 0·0430 berechnet.

[4]) Mit der angegebenen Mittelwertkonstanten berechnet.

$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure P. Walden[1]. $r = 0.030$. $\Lambda_A = 382$.

v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$	γ	$K_{\text{modif.}}$	$K_{\text{Ostw.}}$
32	0·3669	0·3472	0·00577	0·00665
64	0·4650	0·4370	0·00530	0·00632
128	0·5826	0·5685	0·00585	0·00636
256	0·6919	0·682	0·00572	0·00607 [2]
512	(0·796) [2]	0·789	0·00576	0·00607 [2]
1024	(0·930) [2]	0·926	0·0113 ?	0·0120 ? [2]
			K = 0·00570	

Cyanessigsäure J. Kendall (loc. cit.). $r = 0.0144$. $\Lambda_A = 386.1$.

v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$	γ	$K_{\text{modif.}}$	$K_{\text{Ostw.}}$
8·41	0·1688	(0·167) [3]	0·00342	0·00408
16·82	0·2280	0·218	0·00358	0·00400
33·64	0·3031	0·293	0·00361	0·00392
134·6	0·5022	0·495	0·00361	0·00376
269	0·6183	0·613	0·00361	0·00372
1076	0·8287	0·825	0·00365	0·00372
			K = 0·00361	

Monochloressigsäure W. Ostwald[4]. $r = 0.010$. $\Lambda_A = 385.8$.

v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$	γ	$K_{\text{modif.}}$	$K_{\text{Ostw.}}$
16	0·1456	0·1381	0·00139	0·00155
32	0·199	0·192	0·00142	0·00155
64	0·266	0·260	0·00143	0·00155
128	0·352	0·3465	0·00143	0·00152
256	0·452	0·4478	0·00142	0·00150
512	0·568	0·564	0·00142	0·00146
1024	0·687	0·685	0·00145	0·00146
			K = 0·00143	

steht. Da die elektrische Aktivität der aktiven Moleküle verschiedener Säuren nur wenig verschieden ist, kann man angeben: je grösser K, je grösser das elektrische Leitvermögen der präaktiven Moleküle. Die Wirkung des präaktiven Moleküls beträgt bei der $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure 56 %, bei der Monochloressigsäure 1 % der Wirkung des aktiven Moleküls. Es ist nach den gegebenen Beispielen höchst wahrscheinlich,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 651 (1892). Λ_A auf Mol umgerechnet.
[2]) Nicht im Original angegeben, aus den Leitfähigkeitsdaten berechnet.
[3]) Mit der angegebenen Mittelwertkonstanten berechnet.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 176 (1889).

Pikrinsäure in Methylalkohol H. Goldschmidt[1]). $r = 0.005$. $\Lambda_A = 182$.

v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$	γ	$K_{modif.}$	$K_{Ostw.}$
5	0·0372	0·03245	0·000202	0·000287
10	0·0512	0·0464	0·000226	0·000276
20	0·0700	0·0654	0·000229	0·000263
40	0·0958	0·0912	0·000229	0·000254
80	0·1309	0·1259	0·000227	0·000244
160	0·1758	0·1717	0·000220	0·000234
320	0·2357	0·2320	0·000219	0·000227
640	0·3117	0·3084	0·000215	0·000216
			$K = 0·000223$	

dass die modifizierte Verdünnungsformel sich auch auf die andern Säuren, welche Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zeigen, anwenden lässt. Für schwache Säuren wird r sehr klein, und das Ergebnis der beiden Formeln dementsprechend wenig verschieden, wie z. B. bereits die Zahlen für Monochloressigsäure zeigen[2]).

Die Werte für γ (Aktivierungsgrad) differieren nur bei der allerstärksten Säure wesentlich von den Werten für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$. Die Differenzen nehmen, der Natur der Erscheinung nach, mit der Konzentration ab. Infolge der Parallelität der Reihen für γ und $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ wird die Berechnung von k_A und k_P mit Hilfe der additiven Formel mit γ oder mit dem Leitfähigkeitsquotienten zu nicht sehr verschiedenen Zahlen führen.

Sehr auffallend ist der Umstand, dass die beiden stärksten der untersuchten Säuren genau gleiche Werte für K, aber verschiedene für r liefern. Eine so grosse Übereinstimmung wird man kaum einem Zufall zuschreiben wollen.

Es würde danach scheinen, als ob es in wässeriger Lösung keine Säuren gibt, welche eine grössere Affinitätskonstante als 0·043 haben, und als ob die stärksten Säuren der gleichen Konstanten gehorchen. Sie unterscheiden sich dennoch in ihrer Stärke durch die Wirkung des präaktiven Moleküls.

Die maximale Konzentration, wobei die Formel noch gilt, ist etwa 0·02—0·05-norm. Die Abweichungen bei grösserer Konzentration sind

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 35 (1912).

[2]) Bei sehr schwachen Säuren ist zwar r klein, aber die relative Konzentration der präaktiven Moleküle gross, so dass auch hier die beiden Formeln zu etwas verschiedenen Werten führen werden.

nach dem Benehmen der Elektrolyte der ersten Gruppe nur zu erwarten, sie beruhen jedenfalls zum Teil auf einer gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle[1]). Wie bei der ersten Gruppe findet mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Wirksamkeit des Moleküls statt. Es ist auffällig, dass die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes sich noch bei einer „Ionen"konzentration von ca. 0·03—0·04-norm. zeigt, da der Wert Λ_A für starke Elektrolyte (der ersten Gruppe) erst unterhalb $c = 0{\cdot}001$-norm. erreicht wird. Vielleicht ist auch für verdünnte Lösungen von Elektrolyten der zweiten Gruppe Λ_v kein genaues Maß für die Summe der Konzentrationen von aktiven und präaktiven Molekülen, hier aber verschwindet die wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle anzubringende Korrektion, oder macht sie sich durch die Art der Berechnung nicht bemerkbar.

Dass aber den gefundenen Zahlen eine mehr als rechnerische Bedeutung zukommt, beweist ein Vergleich zwischen der elektrischen und katalytischen Wirksamkeit der präaktiven Moleküle.

Es hat sich bereits oben herausgestellt, dass die relative elektrische Aktivität der präaktiven Moleküle im allgemeinen mit der Affinitätskonstante ansteigt. Da das gleiche bekanntlich für die katalytische Wirksamkeit gilt, ist damit der Nachweis geliefert, dass der erwartete Zusammenhang zwischen beiden Grössen existiert. Dieser Zusammenhang ist, wie folgende Tabelle zeigt, enger, wie man zunächst erwarten dürfte. Es sind darin angegeben die Werte für Λ_A, k_A, $f = \frac{k_P}{k_A}$, $r = \frac{\Lambda_P}{\Lambda_A}$ und der Quotient $f:r$. $\Lambda_A = \Lambda_\infty$. k_A ist mit Hilfe der additiven Formel gefunden. Für die Einheit der Konzentration ist also:

$$k_v = \gamma \, . \, k_A + (1 - \gamma) \, k_P,$$

worin k_v die gemessene molekulare Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Die k_A-Werte sind von Dawson und Powis berechnet mit der Formel:

$$k_v = k_A \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} + k_P \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right).$$

Da aber für die meisten Säuren $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ von γ nur wenig verschieden ist, untersteht k_A kaum einem Einfluss von diesem Unterschied. Nur im Fall der Dichloressigsäure zeigte sich eine Neuberechnung als er-

[1]) Für eine Berücksichtigung der eventuellen Solvatationsstörungen vgl. J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1069 (1914) und Journ. Phys. Chem. **19**, 193 (1915).

wünscht, wobei für k_A 442 und für k_P 250 gefunden wurde. Dawson und Powis geben 445 und 203[1]) an.

Der Wert für Salzsäure in Wasser wurde oben unter 1. bereits angegeben. Dawson und Powis finden mit der additiven Formel 437. Die untersuchte Reaktion war die Acetonumlagerung.

Die Werte für Salzsäure in Methylalkohol beziehen sich auf die Essigsäureesterifikation $k_A = k_v$, wenn k_v die gemessene molekulare Konstante ist [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 27 (1915)]. Man kann auch die Werte für jede andere Esterifikation benutzen.

	Affinitäts-konstante	Λ_A	k_A	f	r	$f:r$
Salzsäure in Wasser	—	422·5	440	1·0	1·0	1·0
„ „ Methylalkohol	—	192	98	1·0	1·0	1·0
$\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure in Wasser	0·0430	376·0	—	—	0·564	< 2 ?
Dichloressigsäure „ „	0·0430	385·6	442	0·575	0·110	5·2
$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure „ „	0·00570	382	440	0·168	0·030	5·6
Cyanessigsäure „ „	0·00361	386·1	—	—	0·0144	—
Monochloressigsäure „ „	0·00142	385·8	448	0·053	0·010	5·3
Essigsäure in Wasser	0·0000186	388	425	0·0036	—	—

Die mit f und r überschriebenen Kolumnen geben die relative elektrische und katalytische Aktivität der präaktiven Moleküle:

$$f \,.\, \Lambda_A = \Lambda_P \quad \text{und} \quad r \,.\, k_A = k_P.$$

Die letzte Kolumne gibt den Wert des Verhältnisses zwischen f und r, d. w. s. zeigt, wieviel Mal die relative katalytische Aktivität grösser ist als die relative elektrische Aktivität des präaktiven Moleküls. Sämtliche Zahlen sind bei 25° bestimmt.

Die Grössen f und r nehmen nicht nur beide mit der Affinitätskonstante zu, und zwar langsamer als diese, sondern es besteht zwischen f und r ein nahezu konstantes Verhältnis. Die Zahlen schliessen nicht aus, dass für drei der vier in Wasser untersuchten Säuren $f:r$ den gleichen Wert hat, ebensowenig, dass dieses nicht der Fall ist. Die f und r Werte schwanken im Verhältnis 1 : 10, $f:r$ dagegen zwischen 5·2 und 5·6. Mit Ausnahme von $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure in Wasser ist die relative katalytische Wirksamkeit rund fünfmal so gross wie die

[1]) Die von mir berechneten Werte umfassen ein etwas kleineres Konzentrationsintervall wie die von Dawson u. Powis ermittelten [Journ. Chem. Soc. **103**, 2141 (1913)]. Es ist dieses zu erwarten, die obere Konzentrationsgrenze für die neuen Werte liegt ungefähr da, wo die für die Leitfähigkeit entwickelte Formel zu funktionieren aufhört.

relative elektrische Wirksamkeit. Man kann dieses noch einfacher formulieren, wenn man bedenkt, dass die absolute elektrische Aktivität der aktiven Moleküle von verschiedenen Säuren (A_A) nicht wesentlich verschieden ist. Lässt man nun die zu vergleichenden Säuren alle als Katalysator bei der gleichen Reaktion wirken (wie das hier für die wässerigen Lösungen zutrifft), so sind auch die absoluten katalytischen Aktivitäten der aktiven Moleküle wenig verschieden[1]). In dem Fall gilt: das Verhältnis zwischen der elektrischen und der katalytischen Aktivität des präaktiven Moleküls verschiedener Säuren ist nahezu konstant. A_P ist dann ein direktes Mass für k_P, und zwar ist:

$$k_P = 5\alpha A_P,$$

worin $\alpha = \frac{k_A}{A_A}\cdot$ Das ergibt:

$$k_P = 5\frac{k_A}{A_A}A_P,$$

eine Gleichung, die nur in erster Annäherung gilt. Es besteht also der denkbar einfachste Zusammenhang zwischen der elektrischen und katalytischen Wirksamkeit der präaktiven Moleküle[2]).

Gegen die Annahme, dass die berechneten A_P- und k_P-Werte wirklich Maße für Eigenschaften der „präaktiven" Moleküle sind, ist ein wichtiger Einwand zu machen. Versuche, wobei k_P bestimmt wird aus der katalytischen Wirksamkeit von Säure—Salzgemischen, zeigen, dass in der Weise für k_P viel geringere Zahlen erhalten werden wie nach der oben angegebenen Methode[3]). Die wenigen Versuche erlauben eine genaue Berechnung von k_P nicht. Auch in alkoholischer Lösung geben die beiden Methoden vermutlich keine übereinstimmenden Resultate. Im Nachtrag wird versucht, die Abweichung zu erklären, ohne die Hypothese fallen zu lassen. Aus dem Obigen geht hervor, dass sie

---

[1]) Nach der Dissociationshypothese sollen überhaupt keine Unterschiede bestehen. Nach unserer Auffassung ist es wahrscheinlicher, dass kleine Differenzen vorhanden sind. Die Zahlen erlauben eine Beantwortung der Frage nicht.

[2]) Die angenäherte Konstanz von $f:r$ ermöglicht eine leichte Berechnung von r, wenn f gegeben ist. Die Auswertung von K, welche sonst ziemlich umständlich ist, vereinfacht sich dadurch sehr. Denn $\gamma = \frac{A_v - r \cdot A_A}{(1-r)A_A}$, worin rA_A und $(1-r)A_A$ Konstanten sind. Kennt man r und A_A, so findet man gleich γ, und mit Hilfe der Ostwald-Lutherschen Tabellen, K mit kaum mehr Mühe als bei Benutzung der nicht modifizierten Ostwaldschen Formel.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 251 (1913). Vgl. auch Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 1 (1890).

sehr brauchbar ist. Sie erlaubt die Berechnung von elektrischen und katalytischen Daten über ein grosses Konzentrationsintervall und bringt die Zahlen in Zusammenhang, sie ermöglicht die Berechnung der Affinitätskonstanten von mittelstarken Säuren, so wie man diese bei unendlicher Verdünnung finden würde. Dieses berechtigt wohl dazu, sie einstweilen beizubehalten.

Die Tabelle veranlasst noch zu folgenden Bemerkungen. Wäre $f = r$, so würde eine Berechnung von k_P aus den Leitfähigkeitsdaten nicht möglich gewesen sein, so lange nicht die Aktivität der präaktiven Moleküle auf anderem Wege aufgefunden wäre.

Die gegebenen Zahlen, soweit sie sich auf wässerige Lösungen beziehen, sind alle bei derselben Reaktion erhalten. Es ist also von grosser Bedeutung, die f-Werte für andere Reaktionen zu bestimmen, wodurch sich zeigen wird, ob $f:r$ von der Art der Reaktion unabhängig ist oder nicht. Jedenfalls darf man erwarten, dass f bei einer anderen Reaktion einen Gang mit der Affinitätskonstanten im gleichen Sinne zeigen wird.

Alles das, was oben in Zusammenhang mit der Tabelle angegeben ist, bezieht sich natürlich nicht auf Salzsäure in Wasser und in Alkohol. Diese Zahlen sind nur angegeben, um einen Vergleich zwischen beiden Gruppen von Elektrolyten zu ermöglichen. Die Salzsäure ist gewählt als das bestbekannte Beispiel der ersten Gruppe.

Die Angabe, dass hier f und r 1 sind, ist ein Ausdruck der oben gewonnenen Erkenntnis, dass in Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe, vorausgesetzt, dass sie nicht zu konzentriert sind, alle Moleküle sich im gleichen Zustande befinden. Die aktiven Moleküle unterscheiden sich nicht von den präaktiven: $f = 1$, $r = 1$. Und nun zeigt sich ein überaus übersichtliches Bild der Eigenschaften sämtlicher Elektrolyte. Die zwei Reihen für f und r setzen sich von der ersten in der zweiten Gruppe regelmässig fort. Die Elektrolyte der ersten Gruppe zeigen sich als der Grenzfall, wozu sich die der zweiten, bei steigender Stärke, nähern. Mit steigender Affinitätskonstante steigen die relative katalytische und elektrische Aktivität der präaktiven Moleküle. Sie nähern sich immer mehr dem Wert 1, und können nach der entwickelten Hypothese diese Zahl nicht überschreiten. So lange f und r noch kleiner als 1 sind, gibt es zwei verschiedene Molekülarten in den Lösungen und hat das Massenwirkungsgesetz Bedeutung. Schliesslich wird aber der Wert 1 erreicht, und jetzt gehorchen die Lösungen anderen Gesetzen (Proportionalitäts- und Kubikwurzelgesetz). Die Affinitätskonstante hat keine Bedeutung mehr, und f und r nur eine ge-

ringe, sie drücken den Zustand des Elektrolyten in einer Weise aus, welche nur für den aufgestellten Vergleich zweckmässig ist.

Durch diese Überlegung wird es verständlich, weshalb die Trichlorbuttersäure eine Ausnahme in der obigen Tabelle bildet. Wenn das Verhältnis zwischen f und r für schwache Säuren konstant ist (und zwar etwa 5 beträgt), aber f und r für die stärkeren Säuren beide sich der 1 nähern, muss $f:r$ für diese Säuren kleiner als 5 sein, um, wenn der Übergang ein stetiger ist, allmählich in den Wert 1 überzugehen.

Das skizzierte Verhalten der Elektrolyte zeigt, dass eine Analogie besteht zwischen diesen Substanzen und den Gasen unter bestimmten Bedingungen. Die Elektrolyte der zweiten Gruppe verhalten sich zu denen der ersten wie gesättigte Gase unterhalb der kritischen Temperatur zu Gasen oberhalb der kritischen Temperatur.

Sowohl bei Elektrolyten der zweiten Gruppe wie bei gesättigten Gasen unterhalb der kritischen Temperatur tritt durch Druck(Konzentrations)änderung eine Gleichgewichtsverschiebung ein, wobei Materie aus einem bestimmten Zustande in einen andern übergeht[1]), während bei konstantem Druck zwischen beiden Formen Gleichgewicht besteht. Bei starken Elektrolyten, ebenso wie bei Gasen oberhalb der kritischen Temperatur besteht ein solches Gleichgewicht nicht, und finden dementsprechend keine Verschiebungen statt.

Durch Konzentrationsänderung ist es möglich, einen Elektrolyten aus der zweiten Gruppe in die erste überzuführen, nämlich, wenn man die Verdünnung so gross macht, dass sich nur aktive Moleküle in der Lösung befinden. Ob es andererseits möglich ist, durch Konzentrationssteigerung einen Elektrolyten aus der ersten Gruppe in die zweite überzuführen, kann nicht angegeben werden. Die sehr starke Zunahme der molekularen Leitfähigkeit beim Verdünnen von konzentrierten Lösungen ist vielleicht eine Andeutung, dass sich hier wieder Gleichgewichtsverschiebungen geltend machen.

Der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten ist noch nicht ausführlich untersucht worden. Temperaturerhöhung wirkt im allgemeinen im entgegengesetzten Sinne wie bei den Gasen: der Aktivierungsgrad von vielen Säuren der zweiten Gruppe nimmt mit steigender Temperatur ab[2]). Der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ wird bei Elektrolyten der ersten Gruppe

[1]) Vorausgesetzt, dass bei dem Gas beide Phasen zugegen sind.

[2]) Es ist wohl nur bei der Essigsäure ein grösseres Temperaturintervall unter-

nur relativ wenig von der Temperatur beeinflusst[1]). Es scheint danach nicht ausgeschlossen, dass es durch Abkühlen möglich sein wird, einer Lösung einer der stärksten Säuren der zweiten Gruppe die Eigenschaften einer Lösung einer Säure der ersten Gruppe zu erteilen, und dass z. B. Temperaturerhöhung einer Salzsäurelösung den umgekehrten Effekt haben kann[2]).

Im ersten Teil dieser Untersuchung ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass aktive Moleküle stets solvatiert sind, und dass der Übergang von nichtaktiven Molekülen in aktive immer mit einer Solvatation verknüpft ist. Diese Annahme führt zu den gleichen Konsequenzen wie die obige Überlegung, denn man kann leicht einsehen, dass in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe sich ein Gleichgewicht zwischen solvatierten (aktiven) und nicht, oder weniger solvatierten (weniger aktiven) Molekülen einstellen wird. Nimmt die Stabilität der Solvate mit steigender Temperatur ab, so wird Temperaturerhöhung die Konzentration der nichtaktiven Moleküle vergrössern.

6. Die E. K. von Ionenkonzentrationsketten lässt sich, wenigstens wenn die Lösungen verdünnt sind, mit grosser Genauigkeit aus der Bruttokonzentration berechnen, wie sich an den Messungen von H. Jahn z. B. zeigen lässt. Da aber die Annahme, dass $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ den Dissociationsgrad, und damit die Konzentration der aktiven Teilchen angibt, nur eine sehr geringe Änderung in dem Ergebnis der Berechnung bewirkt (entsprechend der Natur der Nernstschen Formel), sei darauf nicht näher eingegangen. Die Möglichkeit, die E. K. solcher Ketten in bekannter Weise mit den Überführungszahlen in Zusammenhang zu bringen, ist nicht in Widerspruch mit der hier vertretenen Auffassung. Die neue Hypothese macht eine neue Erklärung des Wesens der Leitfähigkeit und der Überführungszahlen notwendig, wobei vor allem wohl der Einfluss des Lösungsmittels zu berücksichtigen sein wird. Diese Erklärung wird sowohl die Überführungserscheinungen wie die Unveränderlichkeit der starken Elektrolyte zu berücksichtigen haben.

7. Auch der Einfluss von Neutralsalzen auf die katalytische Wirkung von starken Säuren (mit gleichem Anion) ist wenig

sucht worden (Noyes, loc. cit.). Vgl. aber auch E. P. Wightman u. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 56 (1911).

[1]) A. A. Noyes, The electrical conductivity of aqueous Solutions. S. 142.

[2]) Tatsächlich nimmt durch Temperaturerhöhung $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ einer Salzsäurelösung ab.

geeignet für einen Vergleich der beiden Hypothesen, gleichfalls wegen der geringen Variation von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ mit der Konzentration. Auch sind wir völlig unbekannt mit dem Wesen der Erscheinung. Es sei aber bemerkt, dass die Salzwirkung, wie nach der hier entwickelten Hypothese zu erwarten, proportional ihrer Bruttokonzentration ist[1]). Die Salzwirkung besteht häufig, in Gegensatz zu dem, was nach der Dissociationshypothese zu erwarten wäre, in einer Zunahme der katalytischen Aktivität. Die neue Hypothese erklärt zwar diese Erscheinung nicht, aber letztere ist doch von unserem Gesichtspunkt aus nicht so befremdend. Da die molekulare Wirkung von Salzsäure, oberhalb bestimmter Grenze, mit der Konzentration infolge einer gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle zunimmt, ist es wohl verständlich, dass auch die Gegenwart von Molekülen, welche bestimmte Ähnlichkeit mit denen der Salzsäure besitzen, den gleichen Effekt bewirken können. Man bedenke, dass es die Eigenschaften des ganzen Moleküls sind, also sowohl die des *H*- wie die des *Cl*-Ions, welche die katalytische Wirksamkeit bestimmen.

8. Die Absorptionsspektra von wässerigen Elektrolytlösungen zeigen Eigenschaften, welche so wenig zugunsten der Annahme einer mit der Konzentration variierenden Dissociation sprechen, dass sie häufig Veranlassung zu Bedenken gegen die Hypothese von Arrhenius geliefert haben.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Lichtabsorption eine der weniger geeigneten Eigenschaften ist, über die genannte Hypothese zu urteilen, da sie nicht als spezifisch für die Elektrolyte betrachtet werden kann. Immerhin muss man, bei den Annahmen von Arrhenius, erwarten, dass gleich konzentrierte, genügend verdünnte (vollständig dissociierte) Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen, farbigen Ion, identische Absorptionsspektra liefern, wenn das andere Ion optisch indifferent ist. Weiter ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass das Beersche Gesetz gelten wird [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 35 (1915)]. Nach der hier vertretenen Anschauung dagegen ist zu erwarten, dass die Elektrolyte sich verschieden verhalten werden. Man wird vermuten, dass für Elektrolyte, welche nach der gegebenen Einteilung zur ersten Gruppe gehören, das Beersche Gesetz gelten wird. Für Elektrolyte der zweiten Gruppe wird man, wegen der bedeutenden Unterschiede in dem elektrischen und katalytischen Verhalten von

---

[1]) J. Spohr, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 265 (1886); Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 239 (1889); H. S. Taylor, Medd. fr. Vet. Nobelinst. Bd. **2**, Nr. 35, S. 1 (1913).

aktiven und präaktiven Molekülen, diese Vermutung nicht hegen. Weiter ist es wahrscheinlich, dass Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion, wie eben definiert, im allgemeinen nicht gleich stark absorbieren werden.

Wie wohl zuerst G. Magnanini[1]), am ausführlichsten und mit den exaktesten Hilfsmitteln A. Hantzsch[2]) nachwies, gilt tatsächlich das Gesetz von Beer für Elektrolyte der ersten Gruppe. Es ist dabei auf den Umstand aufmerksam zu machen, dass, im Gegensatz zu den bis jetzt besprochenen Erscheinungen, die „Proportionalitätsgrenze“ der Konzentration sehr hoch zu liegen scheint. Ist doch die Molextinktion von Kupfersulfat z. B. unabhängig von der Konzentration überhaupt. Nun bezieht sich dieser Befund auf Salze, während wir bis jetzt hauptsächlich Angaben über Säuren und Basen gemacht haben. Es scheint aber doch, als ob die Lichtabsorption für die geringen intra- und intermolekularen Änderungen, welche wahrscheinlich die Änderung der Konzentration begleiten, wenig empfindlich ist.

Nach Hantzsch (loc. cit.) soll aber ganz allgemein „die Ionisation ein optisch indifferenter Vorgang“ sein, d. w. s. nicht nur in einer Salzlösung sollen sich sämtliche Moleküle optisch identisch verhalten, sondern dieses soll auch für Lösungen von organischen Säuren gelten. Dieses würde in Widerspruch mit unserer Hypothese sein. Während nun für Salzlösungen mit Hilfe der sehr empfindlichen Extinktionsmethode quantitativ der Nachweis geliefert worden ist, dass die Molextinktion von der Konzentration tatsächlich unabhängig ist, sind solche Messungen bis jetzt für Elektrolyte der zweiten Gruppe nicht gemacht worden. U. a. aus dem Umstand, dass die Absorptionskurven für organische Säuren nahezu dieselben sind wie für ihre Natriumsalze, hat Hantzsch den Schluss gezogen, dass auch hier die „Dissociation“ ein optisch indifferenter Vorgang ist. Wie aber J. Bielecki und V. Henri[3]) und auch R. Wright[4]) hervorgehoben haben, verursacht die Salzbildung doch fast immer messbare Verschiebungen der Absorptionskurve. Auch Hantzsch[5]) hat dieses durch Experimente gezeigt.

Nimmt man nun an, dass das absorbierende Säureion (Ion im Sinne Faradays) sich im Salzmoleküle optisch nicht wesentlich von demselben

---

[1]) Gazz. chim. **22**, I, 131 (1892); **23**, II, 48 (1893); **25**, II, 373 (1895).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 321 (1913); **86**, 624 (1914). Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 470 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3570 (1913).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2819 (1912); **46**, 1304, 3650 (1913).

[4]) Journ. Chem. Soc. **103**, 528 (1913).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3570 (1913).

Ion im aktiven Säuremolekül unterscheidet, so beweisen die Versuche, dass der Übergang von präaktiven in aktive Moleküle mit einem optischen Effekt verknüpft ist. Dass dieser Effekt sehr gering ist, ist vollkommen in Übereinstimmung mit der eben gemachten Angabe, dass die Absorption für intra- und intermolekulare Vorgänge, welche eine Konzentrationsänderung begleiten können, wenig empfindlich ist.

R. Wright hat bei Trichloressigsäure einen Unterschied gegen das Natriumsalz überhaupt nicht feststellen können, wohl aber bei Essigsäure, Propionsäure usw. Bedenkt man, dass Lösungen von Trichloressigsäure hauptsächlich aktive Moleküle enthalten, und dass die präaktiven Moleküle sich höchstwahrscheinlich in jeder Beziehung wenig von den aktiven unterscheiden, so ist dieses Ergebnis wohl verständlich. Bei den schwachen Säuren liegen die Verhältnisse ganz anders.

Um die Frage entscheiden zu können, um über Lösungen von Elektrolyten der zweiten Gruppe ebenso sicher zu urteilen wie über die der ersten Gruppe, werden Extinktionsmessungen an Lösungen von organischen Säuren und Basen notwendig sein. Nach der entwickelten Hypothese ist zu erwarten, dass das Gesetz von Beer hier nicht streng gelten wird[1]).

Was nun die Absorption von Lösungen von Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion betrifft, so ist bekanntlich der Umstand, dass solche Lösungen häufig identische Absorption zeigen, von W. Ostwald[2]) als eine Stütze für die Hypothese von Arrhenius angeführt worden. Wegen der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes verliert dieser Umstand einen Teil seiner Bedeutung für die Dissociationshypothese, da die Identität der Spektra bei Annahme jedes beliebigen Dissociationsgrades zu erklären wäre[3]).

Aber es sind auch Fälle bekannt, worin Lösungen von Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion Unterschiede in den Absorptionsspektren aufweisen, welche nur einem Einfluss des nicht gemeinschaftlichen Ions zugeschrieben werden können. So fand A. Hantzsch[4]) mit Hilfe von

---

[1]) Es sei daran erinnert, dass verschiedene Elektrolyte, wie Fluorescein, Pararosanilin, Pikrinsäure, bei der Salzbildung bedeutende optische Effekte geben. Auch wies Fr. Bortini [Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914)] für letztere Substanz nach, dass sie dem Beerschen Gesetz in alkoholischer Lösung nicht folgt. Da aber nach Hantzsch hier kompliziertere Erscheinungen vorliegen (Übergang von Pseudosäuren und Basen in echte Säuren und Basen) sei darauf zunächst nicht näher eingegangen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 579 (1892).

[3]) Vgl. H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie III, S. 114f.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 326 (1913).

Extinktionsmessungen, dass die Lösungen von Alkalichromaten etwas verschiedene molekulare Absorption besitzen, und dass die Differenzen unabhängig von der Verdünnung sind. Die Reihenfolge der Salze ist wiederum die der Metallionen in der Spannungsreihe. Die Erscheinung ist vom Standpunkt der neuen Hypothese gut verständlich [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 38 (1915)].

Im Falle der Nitrate sind solche Differenzen bereits früher aufgefunden worden. Das Studium der Absorptionsspektra der Lösungen dieser Substanzen führte W. N. Hartley[1]) zu einem Schluss, welcher dem hier erhaltenen so nahe steht, dass ich ihn wörtlich übernehmen möchte:

„The ultimate conclusion drawn from this work is that the operations of dissolving a salt and diluting the solution do not cause a separation of the compounds into ions, but only a dissociation of such a character that the molecule is shown to consist of two parts — the movements of the one being influenced by those of the other, so that the molecule of the salt is, infact, not completely resolved into ions, but is in a condition of molecular tension“.

9. Der osmotische Druck. Die bis hier mitgeteilten Zahlen sprechen, wie mir scheint, ohne Ausnahme gegen die Annahme einer Spaltung in unabhängige Ionen, welche im Gleichgewicht stehen sollen mit nichtdissociierten Molekülen. Die einzige Erscheinung, welche wesentlich zugunsten einer solchen Annahme angeführt werden kann, ist die Anomalie des osmotischen Druckes. Auch hier geht es um ein Phänomen, welches nicht charakteristisch für Elektrolytlösungen ist. Macht man, entsprechend den obigen Ausführungen, die Annahme, dass die Elektrolytmoleküle nicht in Ionen zerfallen, so würde nichts Befremdendes darin liegen, wenn diese, mit soviel eigentümlichen Eigenschaften ausgerüsteten Teilchen auch besondere osmotische Erscheinungen hervorriefen. Dass aber der osmotische Druck der Lösung eines binären Elektrolyten (z. B.) mit grosser Annäherung zweimal so gross ist wie der einer gleich konzentrierten Lösung eines Nichtelektrolyten, spricht entschieden zum Vorteil der Annahme einer Ionenspaltung. Denn jeder Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften des Moleküls (Λ_A) verschwindet hier, die Salze, Säuren und Basen unterscheiden sich in dieser Beziehung nicht, oder sehr wenig.

Im ersten Teil dieser Untersuchung wurde nachgewiesen, dass einige typische unveränderliche Elektrolyte in alkoholischer Lösung nahezu normale (etwas zu kleine) Molekulargewichte bei der Siedepunktsbestimmung lieferten. Es waren dieses alle Substanzen mit orga-

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 556 (1902); **83**, 221 (1903).

nischem (kompliziertem) Anion oder Kation. Salze wie *NaJ* zeigen auch in Alkohol beträchtliche Abweichungen. Die anomale Änderung des Dampfdruckes scheint also in solchen Lösungen zwar eine charakteristische Eigenschaft des Elektrolytmoleküls zu sein, aber von Elektrolyten mit einem organischen Ion in besonders geringem Masse hervorgerufen zu werden. Ein Salz wie Natriumacetat zeigt bekanntlich diese Eigentümlichkeit in Wasser nicht, d. w. s. es gibt ebenso wie Kaliumchlorid usw. eine doppelte molare Gefrierpunktserniedrigung (bzw. Siedepunktserhöhung usw.). Es ist aber in dieser Beziehung interessant, daran zu erinnern, dass das Kongorot, also ein Salz mit sehr kompliziertem Anion, nach übereinstimmenden Messungen von W. Biltz[1]) und F. G. Donnan und Harris[2]), in wässeriger Lösung einen normalen osmotischen Druck liefert (direkt gemessen), während es nach der Leitfähigkeit bei gleicher Konzentration zu etwa 30 % dissociiert sein soll. Die Frage nach dem Molekulargewicht der Seifen in Lösung, welche von diesem Gesichtspunkt betrachtet, Bedeutung hat, scheint noch nicht beantwortet zu sein[3]).

Auch ist es nicht möglich, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei grosser Verdünnung genau festzulegen, so dass man nicht angeben kann, ob z. B. verschiedene binäre Elektrolyte die gleiche Konstante liefern (wie nach der Hypothese von Arrhenius zu erwarten ist), oder ob Unterschiede vorliegen (wie die entwickelte Hypothese es wahrscheinlich macht).

Es bleibt also nur die empirisch bestimmte Änderung des Molekulargewichts mit der Konzentration, um einen Vorzug einer der beiden Hypothesen ausfindig zu machen. Es ist dabei nötig, um die Daten mit den Leitfähigkeitsbestimmungen usw. vergleichbar zu machen, immer die sich auf Mol pro Liter beziehenden Angaben zu benutzen.

Die folgenden Tabellen zeigen, dass das in dieser Weise berechnete Molekulargewicht, bzw. die molekulare Erniedrigung, für Salzsäure, Salpetersäure, Kalilauge und Natronlauge von der Konzentration unabhängig ist.

Für diese vier Substanzen ist die molekulare Erniedrigung bis zu einer Konzentration von etwa 0·3-norm. von der Konzentration unabhängig. Oberhalb dieser Konzentration tritt eine Abweichung auf, welche im gleichen Sinne liegt wie bei der Neutralisationswärme und bei der

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 91 (1911); **83**, 625 (1913).
2) Journ. Chem. Soc. **99**, 1554 (1911).
3) K. Arndt, Kolloid-chem. Beihefte **6**, 201 (1914).

Salzsäure[1]).

norm.	Mol. Ern.	Autor
0·0100	3·6	*E. H. Loomis*
0·0200	3·59	"
0·0500	3·59	*H. C. Jones* u. Mitarb.
0·1025	3·56	*H. C. Jones*
0·2000	3·57	*E. H. Loomis*
0·3000	3·60	*H. C. Jones* u. Mitarb.
0·500	3·66	"
1·000	3·975	*H. C. Jones* u. *Pearce*
2·000	4·68	"

Salpetersäure[1]).

norm.	Mol. Ern.	Autor
0·0500	3·51	*H. C. Jones* u. Mitarb.
0·100	3·50	"
0·250	3·50	*H. C. Jones* u. *Getman*
0·500	3·60	*H. C. Jones* u. *Pearce*
1·000	3·75	"
2·000	4·17	*H. C. Jones* u. *Getman*
3·000	4·64	"

Kalilauge[1]).

0·00352	3·60	*H. Hausrath*
0·00770	3·59	"
0·0200	3·44	*E. H. Loomis*
0·0500	3·43	"
0·0999	3·42	"
0·200	3·43	"

Natronlauge[1]).

0·0200	3·46	*E. H. Loomis*
0·0500	3·45	"
0·100	3·41	"
0·200	3·407	"

katalytischen Wirkung: die molekulare Aktivität nimmt mit der Konzentration zu.

Wäre $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ein Mass für den Dissociationsgrad, so würde man für 0·3-norm. Lösungen eine Abweichung von etwa 6 % von den gemessenen Werten finden. Was die Variation mit der Konzentration betrifft, liegt hier also jedenfalls eine Bestätigung der neuen Hypothese vor. Es scheint sogar eine konstante Differenz von etwa 3 % zwischen den Zahlen für Salzsäure und Salpetersäure vorzuliegen, ein Umstand, welcher nach der Dissociationshypothese gleichfalls nicht zu erklären wäre.

Die Salze verhalten sich etwas anders, da bei den kleinsten Konzentrationen, welche der Messung zugänglich sind, die molekulare Erniedrigung mit der Konzentration variiert. Bekanntlich bestehen aber auch noch bei grösster Verdünnung Differenzen zwischen dem aus der Leitfähigkeit und dem aus dem Gefrier- (bzw. Siede-)punkt berechneten Dissociationsgrad[2]).

Es ist bereits auf die Bedeutung, welche der Formel von Kohlrausch für die Berechnung der Änderung der Eigenschaften des Elektrolytmoleküls mit der Konzentration zukommt, hingewiesen worden.

[1]) Nach Landolt-Börnstein, S. 806, 812, 815, 816 (1912). Daselbst die Originalliteratur. Die Tabellen über Kalilauge und Natronlauge habe ich auf Normalität umgerechnet. Es gibt dieses aber keine Änderung.

[2]) Vgl. z. B. C. H. Sluiter, Chem. Weekbl. **12**, 178 (1915).

A. A. Noyes und Falk haben gezeigt, dass nun auch die Änderung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration sich mit grosser Genauigkeit durch die Kubikwurzelformel wiedergeben lässt[1]. Sie haben dazu für die Alkalichloride und -bromide, unter Berücksichtigung einer sehr grossen Anzahl Messungen, die wahrscheinlichsten Werte für verschiedene Konzentrationen berechnet. Ein Einfluss der Natur des Metalles soll hier nicht bemerkbar sein. In der folgenden Tabelle sind die von Noyes und Falk aus den Experimenten gefundenen i-Werte neben die von ihnen aus der Formel:

$$i = 2 - 0{\cdot}292 \sqrt[3]{c}$$

berechneten Zahlen gestellt.

Konz.	0·005	0·01	0·02	0·05	0·1	0·2	0·5
i gef.	1·952	1·937	1·925	1·887	1·864	1·837	1·804
i ber.	1·950	1·937	1·921	1·893	1·865	1·829	1·768

Auch hier ist also für Elektrolyte die molekulare Aktivität eine einfache Funktion der Bruttokonzentration, eine Berücksichtigung des Wertes von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist durchaus überflüssig.

W. Sutherland[2] hat eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte ausgesprochen, welche der hier entwickelten so ähnlich ist, dass sie im folgenden kurz wiedergegeben wird. Nach ihm ist der Dissociationsgrad starker Elektrolyte, unabhängig von der Konzentration, 1. Die Änderungen der Leitfähigkeit rühren nur von Änderungen der Viskosität und von elektrischen Kräften zwischen den Ionen her. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren leitet er für die Leitfähigkeit folgende Formel ab:

$$\frac{\Lambda_\infty \eta_\infty}{\Lambda_v \eta_v} = 1 + b \, . \, c^{1/3} \frac{\eta_\infty}{\eta_v},$$

worin c die Konzentration, b eine Konstante, η die Viskosität bedeutet. Die Formel ähnelt also derjenigen von Kohlrausch. Sie erlaubt die Leitfähigkeit von Lösungen jeder Konzentration mit ziemlicher Genauigkeit zu berechnen, wie folgendes Beispiel, der letzten Arbeit von S. entnommen, zeigt:

---

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011 (1910).
[2] Phil. Mag. **3**, 161 (1902); **12**, 1 (1906).

NaCl.

norm.		0·0001	0·001	0·01	0·1	1	2	3	4	5
$\frac{\Lambda_\infty \eta_\infty}{\Lambda_v \eta_v}$	beob.	1·017	1·038	1·081	1·175	1·350	1·405	1·427	1·434	1·429
„	ber.	1·019	1·040	1·087	1·186	1·374	1·423	1·428	1·413	1·385

S. R. Milner[1]) zeigte, dass auch die osmotischen Erscheinungen sich mit dieser Auffassung vereinigen lassen. Nach diesem Autor soll aus der Tatsache, dass die Ionen elektrisch entgegengesetzt geladen sind, hervorgehen, dass ihre Verteilung in einer Lösung keine „gleichmässige" sein kann (wie dass für die Moleküle von gelöstem Zucker z. B. der Fall ist), sondern dass die mittlere Entfernung der Ionen mit entgegengesetzter Ladung etwas geringer ist wie die der Ionen mit gleicher Ladung. Infolgedessen können die Gasgesetze nicht ohne weiteres auf Ionenlösungen angewandt werden, der osmotische Druck wird bei jeder Konzentration für eine Ionenlösung kleiner sein, wie für eine Zuckerlösung, welche gleich konzentriert an Molekülen ist, wie die erstere an Ionen.

Die Grösse der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen variiert mit der Konzentration, und damit die durch diese Kräfte hervorgerufenen Abweichungen von den Gasgesetzen. Milner berechnet, unter Voraussetzung von vollständiger Dissociation, die Grösse dieser Abweichungen und ihre Varianz mit der Konzentration. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist, dass die Differenz zwischen der gemessenen molekularen Gefrierpunktserniedrigung und der Erniedrigung, welche man bei vollständiger Dissociation finden würde ohne gegenseitige Beeinflussung der Ionen, so gross ist wie die berechnete Differenz. Es stimmt diese Hypothese darin mit der hier entwickelten überein, dass sie gleichfalls voraussetzt, dass ein Übergang von nichtaktiven in aktive Moleküle, oder eine Dissociation bei Abnahme der Konzentration, überhaupt nicht stattfindet. Dieses scheint mir eine experimentell vollkommen sichergestellte Tatsache zu sein. Sie nimmt aber an, dass die Moleküle alle in Ionen gespalten sind, während unsere mit einer Spaltung in unabhängige Ionen überhaupt nicht rechnet. Erstere Vorstellung hat den Vorteil, das eigentümliche Verhalten der Elektrolyte bei der Gefrierpunktserniedrigung usw. zu erklären. Gegen sie scheint mir aber zu sprechen, dass sie zur Annahme einer Dissociation zwingt, welche von der Konzentration unabhängig ist; und auch die in verschiedenen Fällen festgestellten Differenzen zwischen sehr verdünnten Lösungen

[1]) Phil. Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 742 (1913).

von binären Elektrolyten mit einem gleichnamigen Ion. Es würde da nur die Annahme helfen, dass jedes der beiden unabhängigen Ionen seine eigene, im Fall des osmotischen Druckes nur wenig verschiedene, Wirkung ausübt.

Am wahrscheinlichsten scheint mir auch hier die Annahme, dass die Ionen der aktiven Moleküle paarweise zusammenbleiben, dass die Verdünnung keinen Einfluss auf diesen Zustand hat, und dass den Molekülen der Elektrolyte die Eigenschaft zukommt, einen osmotischen Druck hervorzurufen, welcher soviel Mal grösser ist wie der „Gasdruck", wie die Anzahl Ionen im Molekül beträgt. Obwohl man damit die bestehende Erklärung für diese Erscheinungen aufgibt, wird das Gebiet, worüber wir unsere Unkenntnis zugeben müssen, nicht wesentlich vergrössert, da das Wesen des osmotischen Druckes auch für Lösungen von Nichtelektrolyten noch nicht erkannt ist. Es wird auch hier wohl eine eingehendere Berücksichtigung des Einflusses vom Lösungsmittel notwendig sein, wozu die ersten Ansätze in den Arbeiten von L. Kahlenberg und seinen Schülern vorliegen[1]). Im dritten Teil dieser Untersuchung hoffe ich die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme durch andere Überlegungen und Versuche zu stützen.

Zusammenfassung.

Blicken wir jetzt auf die besprochenen Erscheinungen zurück, so zeigt sich folgendes Bild von dem Verhalten der Elektrolytlösungen im Wasser.

Sie bilden, ebenso wie die alkoholischen Lösungen, zwei grosse Gruppen. Die eine umfasst die Lösungen der starken Elektrolyte, vom Typus KCl, HNO_3, $NaOH$. Mit vollkommener Sicherheit ist für diese experimentell nachgewiesen worden, dass verschiedene ihrer wichtigsten Eigenschaften, pro Mol. berechnet, von der Konzentration unabhängig sind (katalytische, bzw. chemische-nichtkatalytische Wirkung der starken Säuren und Basen, Lichtabsorption der Salze, Neutralisationswärme[2]),

---

[1]) F. C. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 658 (1913).

[2]) Nachträglich sei bemerkt, dass die Verdünnungswärme der Säuren der zweiten Gruppe nach der entwickelten Hypothese der Umwandlungswärme bei: Präaktives Mol. → aktives Mol. entspricht. Die von Arrhenius abgeleiteten Beziehungen zwischen dieser Grösse und dem Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit können also unverändert übernommen werden. Die Verdünnungswärme der Säuren der ersten Gruppe muss aber von einer anderen Erscheinung herrühren. Sie wird denn auch, wie oben gezeigt, 0, bevor der Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ 1 geworden ist. Die Berechnungen, wobei vorausgesetzt wurde, dass auch in diesem Fall diese Wärmetönung

Gefrierpunktserniedrigung der Säuren und Basen). Für zwei wichtige Eigenschaften: die Elektrizitätsleitung aller Elektrolyte und die Gefrierpunktserniedrigung der Salze, ist diese Unabhängigkeit nicht aufgefunden worden. Die Änderung der quantitativen Ausdrücke dieser Eigenschaften mit der Konzentration lässt sich am besten bei der Annahme, dass der Dissociationsgrad sich nicht ändert, verstehen. Selbstverständlich tritt die Proportionalität zwischen Wirkung und Konzentration nur unterhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen auf. Diese Grenze scheint für den gleichen Elektrolyt bei verschiedenen Erscheinungen verschieden zu liegen, und ist auch für verschiedene Elektrolyte bei der gleichen Erscheinung nicht die gleiche. Sie liegt für Salzsäure bei der Rohrzuckerinversion bei 50° etwas oberhalb 0·01-norm., für die starken Säuren und Basen bei der Neutralisation bei etwa 0·25-norm. (32°), für die gleichen Substanzen bei der Gefrierpunktserniedrigung etwa 0·2—0·3-norm., für Natronlauge bei der Esterverseifung (25°) etwa 0·03-norm. Die Grenzen liegen also im allgemeinen nicht sehr verschieden.

Die molekulare Wirkung von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion ist in bezug auf Eigenschaften, welche nur diesem Ion zukommen sollten, im allgemeinen nicht dieselbe. Es ist eine Anzahl von solchen Differenzen aufgefunden worden[1]). Beide Umstände sind, wie wiederholt auseinandergesetzt wurde, nicht mit der Annahme einer mit der Konzentration variierenden Spaltung in unabhängige Ionen vereinbar, und zeigen, dass diese Elektrolyte all ihre Eigenschaften durch das ganze Moleküle ausüben. Die Additivität verschiedener, vielleicht aller Eigenschaften ist damit nicht in Widerspruch. Die Lösungen verhalten sich, als ob alle Moleküle sich bei jeder (nicht zu grossen) Konzentration im gleichen Zustand befinden. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hat hier keine Bedeutung.

Die eben angedeuteten Differenzen müssen von den nicht gemeinschaftlichen Ionen hervorgerufen werden. Wir haben gesehen, dass tatsächlich die Reihenfolge der Moleküle von verschiedenen Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion, bei den verschiedensten Erscheinungen

einer „Dissociationswärme" entspricht, haben denn auch zu einem wenig befriedigenden Ergebnis geführt. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 96 (1889); 9, 339 (1892). Theorien der Chemie S. 197 (1909).

[1]) In einem Fall zeigen sie sich, entgegen dem zu Erwartenden, nicht. Und zwar bei der Esterverseifung durch Basen. L. Th. Reicher, [Lieb. Ann. 128, 257 (1885); W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 35, 113 (1887)] und Sv. Arrhenius [Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 110 (1887)] zeigten in Übereinstimmung, dass zwischen der Wirkung von Natronlauge und Kalilauge kein messbarer Unterschied (etwa 1 ‰) besteht.

immer in gleicher Weise vom nichtgemeinschaftlichen Ion bestimmt wird. Die Reihenfolge ist die der Ionen in der sogenannten Spannungsreihe. Da, wie es scheint, auch der Anstieg meistens im gleichen Sinne erfolgt[1], besteht ein sehr enger Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Elektrolytmoleküls. Auf die Existenz und Bedeutung dieser Reihen hat besonders J. Traube[2]) aufmerksam gemacht.

Für die Berechnung der Eigenschaften von Elektrolytlösungen kommt dem Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ im Proportionalitätsgebiet überhaupt keine Bedeutung zu. Der Quotient ist irgendeiner der vielen Ausdrücke für die Stärke des Elektrolyten, je stärker dieser, (je grösser Λ_A) je grösser der Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ bei gleicher Konzentration[3]).

Hier zeigt sich, wie sehr die Dissociationshypothese und die hier entwickelte Hypothese sich in bestimmten Punkten nähern.

Nach ersterer beruhen die Stärkeunterschiede zwischen Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion auf dem Unterschiede im Dissociationsgrad: $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$. Je grösser dieser Wert, je grösser die Ionen-Konzentration, je grösser die Wirksamkeit. Nach der entwickelten Hypothese ist $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ zwar ein Ausdruck für die Stärke, aber kein direktes Mass, da der Quotient mit einer Ionenspaltung nichts zu tun hat. Es ist aber eine Funktion des Wertes, welches als das eigentliche Mass für die Stärke des Elektrolyten zu betrachten ist: Λ_A. Je grösser Λ_A, je grösser[4]) die katalytische Wirkung, aber je grösser auch $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ bei gleicher Konzentration.

Konzentriertere Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe verhalten sich etwas weniger einheitlich, aber auch ihr Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit der entwickelten Hypothese. Die molekulare Wirksamkeit nimmt in einigen Fällen mit steigender Konzentration

---

[1]) Eine Umkehrung scheint bei der Esterverseifung durch *Ba-Sr-Ca*-Hydroxyd vorzuliegen. Die Base mit grösstem Λ_A wirkt am wenigsten. Die Versuche sind bei tiefer Temperatur ausgeführt. Ob sie im Proportionalitätsgebiet fallen, ist nicht anzugeben. L. Th. Reicher, loc. cit.

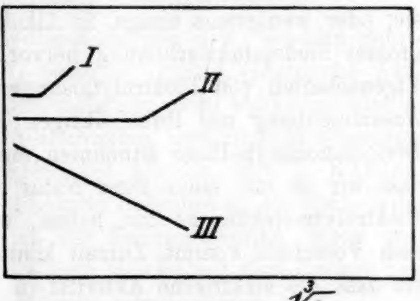
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. **42**, 86, 1594 (1909).

[3]) Am deutlichsten zeigt sich dieses bei Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion. Es beziehen sich diese und die folgenden Angaben einstweilen nur auf binäre Elektrolyte.

[4]) Bei den Erdalkalibasen: je kleiner.

ab (el. Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung der Salze), in andern zu (katalytische und chemische-nichtkatalytische Wirksamkeit von Säuren und Basen). Sein Wert lässt sich aber immer bis zu recht hoher Konzentration (0·5 norm.?) in ausgezeichneter Weise mit der Kubikwurzelformel von Kohlrausch berechnen. Dieses nun lässt sich bei der neuen Annahme gut verstehen, da die genannte Formel eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen aktiven (dissociierten) und nichtaktiven (nicht dissociierten) Molekülen bei Änderung der Konzentration, überhaupt nicht berücksichtigt. Sie nimmt an, dass die Änderung der molekularen Aktivität linear proportional ist mit dem mittleren Abstand zwischen den gelösten Teilchen, $(a\sqrt[3]{c})$, wobei für c die Bruttokonzentration eingesetzt wird[1]).

Folgende Figur zeigt, wie wenig Veranlassung besteht, die Änderung der molekularen Aktivität der starken Elektrolyte bei Konzentrationsänderung einer Änderung des Dissociationsgrades, welche durch $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ angegeben werden soll, zuzuschreiben. Sie gibt schematisch die molekulare Leitfähigkeit (bei 0°)[2]), Gefrierpunktserniedrigung, und katalytische Wirkung[3]) irgend eines starken Elektrolyten z. B. Salzsäure, als Funktion von $\sqrt[3]{c}$.



I Katalytische Wirksamkeit
II Gefrierpunktserniedrigung
III Leitfähigkeit.

Wenn wir diese Erscheinungen erklären wollen, haben wir zwischen drei Annahmen zu unterscheiden:

1. Die starken Elektrolyte haben sämtlich, unabhängig von der Konzentration, den Dissociationsgrad 1.

2. Sie sind überhaupt nicht in unabhängigen Ionen dissociiert, die Ursache der Aktivität ist eine

[1]) Das Wesentliche bei dieser Formel ist wohl nicht, dass sie die Abweichung von der Proportionalität als eine solche Funktion darstellt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle durch eine solche Formel ausgedrückt werden könnte. Aber das Wesentliche ist, dass sie die Möglichkeit zeigt, diese Abweichungen als eine Funktion der Bruttokonzentration darzustellen.

[2]) Auch die $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\Lambda}$-Kurve würde durch eine Gerade in dieser Figur dargestellt werden.

[3]) bei 50°. Messungen bei 0° liegen nicht vor.

andere. Alle Moleküle sind bei jeder, nicht zu grossen Konzentration aktiv.

3. Sie haben einen Dissociationsgrad, welcher zwischen 0 und 1 liegt, aber welcher von der Konzentration unabhängig ist.

Die letzte Annahme darf, als ausserordentlich unwahrscheinlich, von vornherein ausgeschaltet werden. Diese gezwungene Hypothese würde voraussetzen, dass das Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Molekülen von der Konzentration unabhängig ist. Sie würde keine einfache Erklärung liefern für die mehrfach erwähnten Differenzen zwischen Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion. Nebenbei sind gegen sie auf Grund von Zurückdrängungsversuchen, welche im obigen nicht besprochen sind, Einwände zu machen. Zwischen der ersten und der zweiten Annahme zu entscheiden, ist bei Berücksichtigung der osmotischen Erscheinungen weniger leicht. Denn die osmotischen Eigenschaften der starken Elektrolyte wären wohl durch die Annahme einer vollständigen Dissociation in Ionen zu erklären. Es ist aber im Abschnitt I gezeigt worden, dass die starken Elektrolyte auch in Alkohol elektrisch leiten, katalytisch wirken, und sich dabei als 100 % aktiv erweisen. Sie folgen genau den gleichen Gesetzen, wie die Elektrolyte der ersten Gruppe in Wasser. Doch rufen sie, oder wenigstens einige, in Alkohol eine nahezu normale (etwas zu grosse) Siedepunktserhöhung hervor. Es stehen also die osmotischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen jedenfalls nicht in dem einfachen Zusammenhang mit ihren übrigen Eigenschaften, den man nach der Dissociationshypothese annehmen muss. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass wir es mit einer ihrer Natur nach unbekannten Eigenschaft der Elektrolytmoleküle zu tun haben, welche in Wasser besonders stark zum Vorschein kommt. Zurzeit können wir wohl nicht mehr angeben, als dass die elektrische Aktivität (u. s. w.) zusammenhängt mit der abnormen osmotischen Wirkung. Wie diese zustande kommt, können wir nicht angeben, und wir werden es nicht können, so lange die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem für die typischen Elektrolyteigenschaften nicht bekannt ist. Dass diese sehr wesentlich ist, geht zwar nicht aus dem hier Besprochenen hervor, aber ist durch die in Abschnitt I beschriebenen Erscheinungen wohl als recht wahrscheinlich zu betrachten. Es ist die Auffassung, dass die osmotischen Erscheinungen mit einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zusammenhängen, bekanntlich besonders von J. Traube und L. Kahlenberg vertreten worden.

Es soll mit dem Obigen nicht gesagt sein, dass das Bestehen einer

„Dissociation" im Sinne Clausius' und Williamsons ausgeschlossen oder unwahrscheinlich ist. Im Gegenteil, vermutlich wird eine solche Erscheinung ursächlich mit dem uns beschäftigenden Phänomene verknüpft sein. Eine Hypothese, welche diesen Standpunkt berücksichtigt, ist von S. U. Pickering entwickelt worden[1]).

Die Aktivität der Moleküle können wir zweckmässig auch hier einer ungleichmässigen Verteilung der elektrischen Ladung im Moleküle zuschreiben. Ein Elektron (bei binären Elektrolyten) hat eine besondere Lage innerhalb des Atomverbandes, wodurch dieses polär und aktiv wird. (Vgl. Zusammenfassung zu Abschnitt I.) Die Kräfte zwischen den Polen sind massgebend für sämtliche Eigenschaften der Lösung des Elektrolyten. Sie variieren für Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion mit der Elektroaffinität des anderen Ions. Sämtliche Moleküle befinden sich, unabhängig von der Konzentration, in diesem Zustand.

Die letzten beiden Annahmen erklären die von der Konzentration unabhängigen Differenzen, welche zwischen gleichkonzentrierten Lösungen von solchen Elektrolyten festgestellt worden sind. Wenn wir annehmen, dass auch in wässeriger Lösung die Elektrolytmoleküle „solvatiert" sind (vgl. I), so wird auch der „Solvatationsgrad" in irgendeiner Weise mit den elektrischen Kräften zusammenhängen.

Auch hier haben wir keine H-Ion-Katalysen usw., sondern Säurekatalysen. Der grosse Wert von A_A bedeutet: grosse elektrische Aktivität, grosse katalytische Aktivität, und vielleicht auch: starke Solvatation. Es ist in der Beziehung interessant festzustellen, dass auch in wässeriger Lösung Salze Säurekatalysen beschleunigen können. Wie L. Kahlenberg[2]) nachwies, invertieren viele Chloride Rohrzucker, die Reihenfolge der Aktivität ist die der Metalle in der Spannungsreihe. Wenn man annimmt, dass es die Solvatmoleküle sind, welche mit dem Zucker usw. reagieren, so ist der Zusammenhang wohl verständlich[3]).

Unzweckmässig ist es, den besonderen Zustand der Elektrolytmoleküle durch den Ausdruck „dissociiert" anzugeben, da man diesen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1579, 3317, 3624 (1891).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 1 (1899). Vgl. D. R. Kellog. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 886 (1909).

[3]) Sv. Arrhenius gab in einer älteren Abhandlung (Ostwalds Klassiker 160, S. 61) an: „Die elektrolytische Aktivität ist gleichbedeutend mit der chemischen Aktivität." Auch vermutete er, dass A_A für verschiedene binäre Säuren (z. B.) identisch ist (S. 38). Wäre dieses so, so würde nach der hier entwickelten Hypothese auch ihre katalytische Wirkung gleich sein, da aber das erstere nicht so ist, trifft auch das letztere nicht zu.

doch wohl wird reservieren wollen für Zustände, welche das Resultat reversibler Vorgänge sind.

Die zweite Gruppe von Elektrolyten umfasst die meisten organischen Säuren, wahrscheinlich auch die Basen, vielleicht auch Ammoniak, Schwefelsäure und ähnliche Substanzen. Man kann die Eigenschaften der Lösungen dieser Substanzen berechnen, unter der Annahme, dass es in ihr immer zwei Arten Moleküle gibt. Die eine Art ist katalytisch und elektrisch aktiv. Diese Moleküle unterscheiden sich nicht wesentlich von den Molekülen der Elektrolyte der ersten Gruppe. Der Übergang der einen Molekülart in die andere ist also auch nicht als eine Dissociation aufzufassen, sie ist eine Aktivierung. Die zweite Molekülart zeigt die gleichen Eigenschaften wie die aktiven Moleküle, aber in geringerem Masse. Es ist deshalb für erstere der Namen präaktive Moleküle vorgeschlagen worden. Ist die elektrische Aktivität der präaktiven Moleküle nicht zu gross, so gibt der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}$ ein angenähertes Mass für den Aktivierungsgrad ($\Lambda_A = \Lambda_\infty$). Die elektrische Aktivität der präaktiven Moleküle wird mit Λ_P, ihre katalytische Aktivität mit k_P angegeben ($k_A = k_H$). Zwischen beiden Molekülarten besteht ein Gleichgewicht, das sich mit der Konzentration verschiebt. Die Konstante, welche dieses Gleichgewicht beherrscht, ist die Affinitäts- oder Aktivitätskonstante.

Die Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes zeigt, dass man es hier tatsächlich mit einer anderen Gruppe zu tun hat[1]). Es besteht aber zwischen beiden Gruppen ein allmählicher Übergang, so dass die stärksten Elektrolyte der zweiten Gruppe sich nur wenig von denen der ersten unterscheiden. Die beiden Gruppen stehen in einem ähnlichen Verhältnis wie gesättigte Gase unterhalb der kritischen Temperatur und Gase oberhalb dieser Temperatur.

Das Verhältnis zwischen der Wirksamkeit des präaktiven und des aktiven Moleküls eines Elektrolyten ist eine charakteristische Grösse, wenigstens solange man nur die elektrische, oder nur die katalytische Aktivität vergleicht. Der Wert dieses Verhältnisses ist für einen stärkeren Elektrolyt immer grösser wie für einen schwächeren. Da die elektrische Aktivität der aktiven Moleküle verschiedener Elektrolyte nahezu

[1]) Dieser Unterschied ist von A. A. Noyes [Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 351 (1908)] hervorgehoben, in einer Arbeit, worin er u. a. die grosse Überlegenheit der Formel von Kohlrausch über die von Rudolphi und von van 't Hoff feststellt. Erstere erlaubt auch innerhalb eines weiten Temperaturintervalls die Leitfähigkeit befriedigend wiederzugeben, was mit den beiden andern Formeln nicht möglich ist.

gleich gross ist, und auch die katalytische Wirksamkeit, wenn man ein und dieselbe Reaktion betrachtet, so gilt: die Reihenfolge der Aktivitätskonstanten ist diejenige der Aktivitäten der präaktiven Moleküle. Die Wirkung von Lösungen von solchen Elektrolyten stellt sich additiv aus zwei Faktoren zusammen. Nennt man den Aktivierungsgrad γ, so ist

$$\Lambda_v = \gamma \Lambda_A + (1 - \gamma) \Lambda_P$$

und

$$k_v = \gamma k_A + (1 - \gamma) \Lambda_P.$$

Da das Gleichgewicht zwischen beiden Molekülarten durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, folgt daraus, wenn man $\frac{k_P}{k_A} = f$ und $\frac{\Lambda_P}{\Lambda_A} = r$ stellt:

$$\frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_A} - r\right)^2}{(1-r)\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_A}\right)v} = K = \frac{\left(\frac{k_v}{k_A} - f\right)^2}{(1-f)\left(1 - \frac{k_v}{k_A}\right)v},$$

worin K die (korrigierte) Affinitätskonstante bedeutet. Die Verwendbarkeit der Formel wurde gezeigt.

Auf einige Einwände gegen die Annahme der Existenz der präaktiven Moleküle wurde aufmerksam gemacht. Im allgemeinen ist zu bedenken, dass Berechnungen über die Eigenschaften der Lösungen von Elektrolyten der zweiten Gruppe eine weniger sichere Grundlage haben wie die über die Lösungen von Elektrolyten der ersten Gruppe. Die Proportionalität zwischen Wirksamkeit und Bruttokonzentration geht direkt aus den Beobachtungen hervor.

Im dritten Teil dieser Untersuchung hoffe ich später die Bedeutung des Lösungsmittels für die Eigenschaften der Elektrolytlösungen zu besprechen.

Herrn Prof. C. Drucker spreche ich meinen besten Dank aus für die sprachliche Korrektur dieser und der vorigen Publikation.

Groningen, Anorg.-Chem. Lab. der Universität.

Nachtrag

zum ersten Teil dieser Abhandlung. Seitdem die Berechnungen über die Zurückdrängung der „Dissociation“ von Pikrinsäure durch Pikrate

in Äthylalkoholischer Lösung angestellt wurden, hat H. Goldschmidt einige sehr genaue Leitfähigkeitsbestimmungen veröffentlicht[1]). Es hat sich dabei herausgestellt, dass die früher benutzten Werte von Λ_A der Säuren 30—80% des damaligen Wertes zu klein waren. Infolgedessen untergehen die Werte für die Aktivierungsgrade der in Äthylalkohol gelösten Säuren sehr starke Verschiebungen. Goldschmidt hat darauf hingewiesen, dass diese neuen Zahlen eine Neuberechnung meiner alten Angaben[2]) notwendig machen. Im Folgenden gebe ich das Resultat dieser Berechnungen. Dieses ist bei dem Studium der besprochenen Erscheinungen unbedingt zu berücksichtigen.

Die Änderung in den Werten für Λ_A ist hauptsächlich die Folge davon, dass der früher benutzte Alkohol geringe Mengen Ammoniak enthielt. Dadurch fielen die bei grosser Verdünnung angestellten Messungen, und dementsprechend der extrapolierte Λ_A Wert, zu tief aus. Bei den organischen Säuren hat man Λ_A überhaupt nur durch eine ziemlich unsichere Berechnung ermittelt, was, um das vorhandene kinetische Material vorläufig verwerten zu können, durchaus berechtigt war.

Goldschmidt hat seine Leitfähigkeitsmessungen nicht vollständig publiziert. Ich habe meine eigenen Zahlen für Pikrinsäure[3]) mit dem neuen Werte für Λ_A (92 anstatt wie früher 49!) umgerechnet und dabei folgende Daten erhalten:

v	Λ_v	$\Lambda_v : \Lambda_A$	$K_{Ostw.}$	γ	$K_{modif.}$
10	3·79	0·0408	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0·0312	$1·0 \cdot 10^{-4}$
100	70·1	0·109	1·33 „	0·100	$1·1 \cdot 10^{-4}$
550	19·9	0·214	1·06 „	0·206	0·98 „
1375	26·7	0·287	0·84 „	0·280	0·80 „

Die Konstante zeigt, wie auch von Goldschmidt angegeben wird, einen Gang. Ich habe versuchsweise $\Lambda_P : \Lambda_A$ zu 0·01 angenommen und damit $K_{modif.}$ berechnet. Die Zahl $1 \cdot 10^{-4}$ dürfte nicht allzuweit von der Affinitätskonstante für Pikrinsäure in Äthylalkohol entfernt sein. Die Messung bei kleinster Konzentration kann etwas durch Ammoniak entstellt sein[4]). Mit diesen Konstanten habe ich die Berechnungen wiederholt und erhielt so für die Diazoessigsäureäthylesterzersetzung:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 473 (1914). Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 211 (1913).

[3]) Einfluss von Neutralsalzen auf katalytische Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Dissertation Karlsruhe. 1913. S. 29.

[4]) Bei grösserer Konzentration ist dieses wohl nicht der Fall. Goldschmidt gibt für 0·1-norm. $\Lambda_v = 3·80$. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass die neuen Werte

v	γ	k_R beob.	k_R ber.
55	0·0715	0·0900	0·0972
110	0·0996	0·0576	(0·0576)
220	0·138	0·0350	(0·0350)
376	0·176	0·0247	0·0240
880	0·256	0·0134	0·0134

$k_A = 38.$ $k_P = 2·84.$ $k_P : k_A = 0·075.$

Die Übereinstimmung ist, mit Ausnahme der ersten Bestimmung, ausgezeichnet.

Die Anwendung auf den Messungen von H. Braune über die Diazoessigsäuremethylesterzersetzung ergibt $k_A = 30·8$ und $k_P = 2·29$. Also $k_P : k_A = 0·075$. Bei Benutzung der neuen Daten findet man also auch hier, dass der Quotient $k_P : k_A$ für die beiden Reaktionen vom gleichen Typus den gleichen Wert hat bei Benutzung derselben Katalysatorsäure[1]).

Eine Neuberechnung der Esterifikationsversuche von Goldschmidt ergibt $k_A = 30·1$ und $k_P = 0·658$; $k_P : k_A = 0·022$. Hier hat der Quotient einen andern Wert, ein Umstand, worauf bereits aufmerksam gemacht wurde. Auch habe ich noch die Leitfähigkeits- und kinetischen Messungen von Braune an Trichloressigsäure und Trinitrobenzoesäure umgerechnet.

Die erstere Säure liefert einen nicht ganz konstanten Wert für K. Benutzt man die direkt gemessenen Leitfähigkeitsdaten, so findet man für die Diazoessigsäureäthylesterzersetzung: $k_A = 38$ und $k_P = 0·037$. Führt man eine Korrektion für Λ_P ein ($\Lambda_P : \Lambda_A = 0·0003$), so erhält man $k_A = 38$, $k_P = 0·048$[2]). Die Übereinstimmung des k_A Wertes mit dem für Pikrinsäure ist sehr gut.

Die beiden früher benutzten Messungen mit Trinitrobenzoesäure liefern jetzt $k_A = 34·5$; $k_P = 0·026$. Eine Leitfähigkeitskorrektion anzubringen, ist hier nicht mehr möglich. Die Übereinstimmung in k_A ist etwas weniger gut.

später nochmals eine beträchtliche Änderung erfahren. Erstens bürgt dafür die ausgezeichnete experimentelle Bearbeitung, zweitens der Umstand, dass jetzt der Quotient (Λ_A für HCl in Äthylalkohol) : (Λ_A für HCl in Methylalkohol) nahezu den gleichen Wert liefert wie dieser Quotient bei den von H. R. Kreider und Jones [Amer. Chem. Journ. **46**, 574 (1911)] erforschten Salzen. Bei den Säuren beträgt der Quotient etwa $^1/_2$, bei den Salzen 0·4, während die Viskositäten ungefähr im gleichen Verhältnis stehen. Wahrscheinlich ist der neue Λ_A-Wert für Pikrinsäure doch etwas zu gross.

[1]) Man überzeugt sich leicht davon, dass die jetzt noch bestehende Unsicherheit in K das Ergebnis der Berechnungen dem Wesen nach nicht mehr beeinflussen kann.

[2]) Wenn $\Lambda_P : \Lambda_A$ klein ist, hat die Grösse von Λ_P keinen Einfluss auf k_A.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Daten, k_PI bedeutet den aus den Leitfähigkeitsdaten berechneten Wert, k_PII den aus den Salzversuchen berechneten.

Katalysator	Reaktion	$K_{modif.}$	k_A	k_PI	k_PII	k_PI : k_A
Pikrinsäure	Diazoäthylesterzersetzung	$1 . 10^{-4}$	38	2·84	1·43	0·075
„	Diazomethylesterzersetzung	„	30·8	2·29	—	0·075
„	Essigsäureesterifikation	„	30·1	0·658	0·56	0·022
Trichloressigsäure	Diazoäthylesterzersetzung	$1{\cdot}34 . 10^{-6}$	38	0·048	0·036	0·0012
Trinitrobenzoesäure	„	$0{\cdot}66 . 10^{-6}$	34·5	0·026	—	0·00075

Der Zusammenhang zwischen K und $k_P : k_A$ ist unverkennbar. Aber doch hat in einer Beziehung die Anwendung der neuen Leitfähigkeitsdaten eine wesentliche Änderung gebracht: der k_P Wert, berechnet aus Salzversuchen, stimmt nicht überein mit dem Wert, den man berechnet aus Versuchen bei verschiedener Katalysatorkonzentration. Die Abweichung ist nur bedeutend in einem Fall, der der Pikrinsäure bei der Diazoesterzersetzung. Diese ist aber am ausführlichsten untersucht. Würde man die nicht korrigierten Leitfähigkeitsdaten benutzen, so wird die Diskrepanz etwas kleiner, im Fall der Pikrinsäure verschwindet sie nicht. Es ist bereits oben darauf hingewiesen, dass auch in wässeriger Lösung diese Übereinstimmung nicht besteht, die Analogie zwischen beiden Lösungsmitteln wird dadurch noch grösser. Auch in Methylalkohol scheinen die beiden Methoden zu nicht übereinstimmenden Werten zu führen. Benutzt man die korrigierten, oben berechneten Zahlen für γ, so findet man, bei den Esterifikationen mit Pikrinsäure als Katalysator für $k_P : k_A$ im Mittel etwa 0·015, aus den Salzversuchen 0·010. Für Trichlorbuttersäure war bereits früher 0·00055 und 0·00022 gefunden[1]). Eine Leitfähigkeitskorrektion (für Λ_A) würde den Unterschied noch etwas vergrössern. Immer liefern die Salzversuche die kleineren Werte für k_P.

Es ändert sich dadurch das Bild, welches die Frage der katalytischen Wirkung der „undissociierten" Moleküle bietet, in eigentümlicher Weise. Anfangs hat man gemeint, die katalytische Wirkung der undissociierten Moleküle durch Salzversuche bestimmen zu können, und so die Abweichung von der Proportionalität von elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung quantitativ erklären zu können. Es zeigt sich nun, dass dieses wahrscheinlich nicht geht, wohl aber eignet sich die auf dieser Vermutung aufgebaute additive Formel ausgezeichnet zur Wiedergabe der experimentellen Daten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 242 (1913).

Dadurch hat die besprochene Erscheinung durchaus keinen Einfluss auf die Verwertbarkeit der betreffenden Hypothese, ja, bei einiger Überlegung zeigt sich, dass die oben gegebene Erweiterung des Begriffes der Aktivität der präaktiven Moleküle in gutem Einklang mit dem Beobachteten steht. Wir haben uns dazu veranlasst gesehen anzunehmen, dass die präaktiven Moleküle wenigstens zwei der wichtigsten Eigenschaften mit den aktiven Molekülen gemeinsam haben. Nimmt man an, was bereits angedeutet wurde, dass sie jede Eigenschaft der aktiven Moleküle, wenn auch in geringerem Masse, besitzen, so muss auch ihre katalytische Wirksamkeit durch Salzzusatz abnehmen. Damit wäre eine ungezwungene Erklärung der Diskrepanz gegeben[1]).

Die Resultate, welche mit dieser Arbeitshypothese erhalten wurden, bleiben von der Neuerung unberührt, was besonders für die im ersten Teil dieser Untersuchung angeführten Zahlen, soweit sie sich auf methylalkoholische Lösungen beziehen, betont werden mag. Dagegen sind die daselbst mitgeteilten Berechnungen über Zurückdrängung der Dissociation von Pikrinsäure durch Pikrate fallen zu lassen. Die benutzten Daten sind, wie sich hier herausstellt, nicht richtig, und eine Neuberechnung ist nicht möglich, weil sich k_p offenbar mit der Salzkonzentration ändert.

Ohne Vollständigkeit zu beabsichtigen, sei noch nachträglich auf folgendes aufmerksam gemacht.

J. J. Sudborough hat bei seinen Untersuchungen über die Esterifikation[2]) die Proportionalität zwischen katalytischer Wirkung und Bruttokonzentration von Salzsäure festgestellt.

Das oben erwähnte Minimum bezieht sich nur auf Diazoessigesterzersetzung.

Die bei den Molekulargewichtsbestimmungen gemachte Angabe, dass Elektrolyte, welche ein organisches Ion haben, einen gleich grossen Wert für $\Lambda_v : \Lambda_A$ bei gleicher Konzentration zeigen wie die Elektrolyte mit zwei anorganischen Ionen, ist nicht richtig. Der Wert ist im allgemeinen etwas kleiner.

Eine noch genauere und einfachere Methode wie die angegebene zur Bestimmung von kleinen Wassermengen in Alkohol, soll die von L. Crismer[3]) sein.

Bei den Untersuchungen über den Einfluss des Wassers auf die

---

[1]) Es kann hierdurch der Gedanke entstehen, dass vielleicht die additive Formel ein „verstecktes Integral“ und Ausdruck einer ganz anderen Erscheinung sei.

[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899); **85**, 534 (1904).

[3]) Bull. de la Soc. chim. Belg. **18**, 18; **20**, 294. Vgl. auch L. W. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 353 (1908).

Eigenschaften alkoholischer Lösungen sind auch die von A. Lapworth[1]) zu nennen.

Anwendungen der additiven Formel geben noch E. Ramstedt[2]) und A. Kailan[3]).

Die Konstanten, welche Arbeiten von H. Goldschmidt entnommen sind, müssen, wenn man sie mit den von mir gemessenen absolut vergleichbar machen will, mit 60.0·4343 multipliziert werden.

Zu der vorliegenden Abhandlung möchte ich noch auf eine Arbeit von K. Schaefer[4]) hinweisen, worin die Absorption der Nitratlösungen besprochen wird mit einem Ergebnis, welches von dem, welches Hartley erhielt, wesentlich abweicht.

In einer älteren Untersuchung hat E. Stern nachgewiesen, dass *HCN* als Katalysator bei der Benzoinkondensation proportional seiner Bruttokonzentration, und unabhängig von dem Wert $\Lambda_v : \Lambda_\Delta$, wirkt[5]).

Die Bedeutung der Formel von Kohlrausch für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen hat neuerdings A. Heydweiller betont[6]).

---

[1]) Journ. Chem Soc. **99—100**, 917, 2242 (1911); **97**, 11 (1910); **101**, 2249 (1912); **103**, 252 (1913).

[2]) Medd. Nobelinstitut **3**, Nr. 7 (1915).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 641 (1915).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 181 (1915).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 513 (1905).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 281 (1915).

Photochemische Reaktionen in Gemischen von Ozon und Wasserstoff.

Von

Fritz Weigert und Hans Böhm.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 15.)

Das Beispiel der lichtkatalytisch beschleunigten Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoff zeigt, dass Ozon[1]) ein ebenso lichtempfindlicher Stoff wie Chlor ist. Nicht nur die Wasserbildung aus Ozonknallgas, sondern auch die Vereinigung von Ozon mit Kohlenoxyd wird durch die Belichtung beschleunigt, wie schon vor einiger Zeit von Clausmann[2]) qualitativ festgestellt wurde. Clausmann arbeitete in Glasgefässen mit Sonnenlicht. Die Effekte konnten daher nicht sehr bedeutend sein, da das Hauptabsorptionsgebiet des Ozons bekanntlich im mittleren Ultraviolett liegt, welches von Glas nicht mehr durchgelassen wird und auch im Sonnenlicht nur sehr schwach vertreten ist. In einigen Versuchen, welche bei Beginn vorliegender Untersuchung angestellt wurden, konnte auch schon festgestellt werden, dass die Beschleunigung der Kohlensäurebildung aus Ozon und Kohlenoxyd im ultravioletten Licht ziemlich bedeutend ist. Hierüber soll später berichtet werden.

Die Beobachtung der Beschleunigung der Ozonknallgasvereinigung führte zu einigen allgemeineren Konsequenzen über den Mechanismus der Sauerstoffaktivierung im ultravioletten Licht. Die Aktivierung des Sauerstoffs ist demnach in zwei photochemische Teile zu zerlegen und zwar findet zunächst im äusseren Ultraviolett unter Arbeitsspeicherung eine Ozonisierung des Sauerstoffs statt und das Ozon verbindet sich dann unter Absorption des mittleren Ultravioletts in einer katalytischen Lichtreaktion mit dem oxydablen Stoff Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd und anderen Stoffen.

Es liegen in diesen Beispielen die bei photochemischen Reaktionen ziemlich häufigen Fälle vor, dass ein scheinbar einheitlicher im Licht

---

[1]) Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, **815** (1913).

[2]) Compt. rend. **150**, **1922** (1910).

stattfindender Prozess aus mehreren lichtempfindlichen Teilvorgängen besteht. Ein anderes Beispiel hierfür ist die Oxydation des Chinins durch Sauerstoff[1]), bei deren quantitativer Verfolgung gezeigt werden konnte, dass mindestens zwei photochemische Vorgänge dabei beteiligt sind. Bei den Farbstoffen der Fluoresceinreihe wurden analoge Erscheinungen beobachtet[1]) wie beim Chinin. Gerade diese Substanzen sind aber besonders wichtig als photographische optische Sensibilisatoren. In diesen Fällen sind die photochemische Reaktion des Farbstoffs und die Bildung des latenten Bildes aus dem Halogensilber die beiden gleichzeitig stattfindenden Vorgänge. Bei den bisher besprochenen Beispielen waren die verschiedenen photochemischen Reaktionen Teilprozesse eines Gesamtvorgangs. Häufig ist aber auch noch ein weiterer lichtempfindlicher Prozess vorhanden, der chemisch in entgegengesetztem Sinne verläuft wie der erste. Die stationären Zustände, welche sich bei der arbeitsspeichernden photochemischen Zersetzung des Kohlendioxyds[2]), Schwefeltrioxyds[3]), Wassers[4]), Phosgens[5]) und der Salzsäure[6]), sowie bei der Bildung des Ozons[7]) einstellen, sind das Resultat zweier oder mehrerer gegeneinander verlaufender photochemischer Reaktionen. Dasselbe gilt für Umwandlungen der Stoffe der Zimtsäurereihe und des Cumarins[8]), sowie für die Farbänderungen bei phototropen Substanzen[9]).

Diese wenigen herausgegriffenen Fälle mögen als Beispiele für die Tatsache genügen, dass häufig mehrere photochemische Reaktionen zu gleicher Zeit verlaufen, und da man nicht immer imstande sein wird, eine der Grundforderungen für jede quantitative photochemische Untersuchung zu erfüllen, nämlich zunächst nur den eigentlichen einfachsten photochemischen Teilvorgang zu studieren, ist es wichtig, festzustellen, wie mehrere gleichzeitig verlaufende photochemische Vorgänge einander beeinflussen.

Von vornherein ist es wahrscheinlich, dass sie sich unabhängig voneinander und ohne gegenseitige Störung abspielen. Es ist nämlich von Luthers Schüler Plotnikow[10]) festgestellt worden, dass bei der

[1]) Weigert, Nernst-Festschrift, S. **464**, Halle 1912.
[2]) Chapman, Chadwick, Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).
[3]) Coehn u. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).
[4]) Coehn u. Grote, Nernst-Festschrift, S. 137, Halle 1912.
[5]) Coehn u. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 130 (1910).
[6]) Coehn u. Wassiljewa, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3183 (1909).
[7]) Warburg u. Regener, Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1228.
[8]) Stoermer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 637 (1911).
[9]) Stobbe, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 479 (1908).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907).

Oxydation der wässerigen Jodwasserstoffsäure die Dunkel- und Lichtreaktion sich unabhängig addieren. Dasselbe wurde für eine andere katalytische Lichtreaktion von Luther und Forbes[1]) bei der Oxydation des Chinins durch Chromsäure gefunden. Dass eine Gegenreaktion, welche im Dunkeln stattfindet, einen arbeitsspeichernden photochemischen Vorgang nicht beeinflusst, wurde von Luther und Weigert[2]) beim Anthracen und von Weigert und Krüger[3]) beim Methylanthracen beobachtet. Bei der „scheinbar umkehrbaren Reaktion", welche sich in einem Gemisch von Phosphoriger Säure, Jodwasserstoffsäure und Sauerstoff nach Luther und Plotnikow[4]) abspielt, wurde dieselbe Unabhängigkeit auch für Folgereaktionen gezeigt.

Diese Additivität des quantitativen Verlaufs von Dunkel- und Lichtreaktion wurde von Plotnikow[5]) sogar für photokatalytische Reaktionen zu einem „Grundgesetz" erhoben. Dass dieses Gesetz jedoch sicher keine allgemeine Gültigkeit hat, geht aus den Versuchen über die photochemische Zersetzung des Jodoforms hervor, an denen sich dieser Forscher selbst beteiligt hat[6]). Die Existenz einer photochemischen Nachwirkung, die gerade in diesem Falle besonders ausgesprochen ist, ist ein Beweis dafür, dass die Kinetik der Dunkelreaktion durch die gleichzeitig ablaufende Lichtreaktion von Grund auf geändert wird, dass also von keiner Additivität gesprochen werden kann. Dasselbe geht aus den hier mitzuteilenden Versuchen hervor, welche die gleichzeitig stattfindende Ozonzersetzung und die Ozonknallgasvereinigung im ultravioletten Licht behandeln.

Bei der Bestrahlung eines Gemisches von ozonisiertem Sauerstoff und Wasserstoff spielen sich nicht nur die beiden Reaktionen:

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad \text{(I)}$$

und

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2 \qquad \text{(II)}$$

ab, es kann sich auch Ozon mit Wasserstoff nach der Formel:

$$2\,O_3 + H_2 = H_2O_2 + 2\,O_2 \qquad \text{(III)}$$

zu Wasserstoffsuperoxyd verbinden.

Es wird bei allen Reaktionen des Ozons angenommen, dass es in ein Molekül O_2 und ein Atom Sauerstoff zerfällt[7]).

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 324 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 579 (1913); **86**, 383 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 513 (1908).
[5]) Plotnikow, „Photochemie", S. 71; Halle 1910.
[6]) Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 337, 385; **76**, 743 (1912).
[7]) Vgl. hierzu Yamauchi, Amer. Chem. Journ. **49**, 55 (1913).

Von den hier angeführten Reaktionen (I) bis (III) darf die dritte, die Wasserstoffsuperoxydbildung, hier von vornherein ausgeschieden werden. Coehn und Grote[1]) haben nämlich gefunden, dass nur bei raschem Vorbeileiten des Wasserstoff—Sauerstoffgemisches an einer Quarzlampe ein bleibendes Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd zu konstatieren war, nicht aber bei der Bestrahlung langsam strömender oder ruhender Gemische. In der Tat konnte in vorliegender Arbeit bei wiederholter Prüfung der zur Absorption des gebildeten Wassers dienenden Schwefelsäure[2]) nie eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd festgestellt werden.

Bei der Untersuchung des einen von uns[3]) über die reine Ozonzersetzung, an welche sich die hier zu beschreibenden Versuche anschliessen, war es möglich, aus der durch Titration ermittelten Ozonmenge am Schluss der Belichtung und der manometrisch registrierten Druckzunahme auch die Ozonkonzentration zu Beginn des Versuches zu errechnen. Da bei der vorliegenden Untersuchung in Gestalt des Wasserstoffs eine neue Variable hinzukam und sich zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander abspielten, so genügte diese Methode der Berechnung hier nicht, sondern es war nötig, analytisch auch die vor Beginn der Bestrahlung vorhandene Ozonkonzentration festzustellen. Dem zu bestrahlenden Gemisch eine Probe zur Analyse direkt zu entnehmen, war ohne erhebliche Komplikation der Apparatur nicht möglich. So musste dazu gegriffen werden, den so weit als irgend möglich auf konstante Zusammensetzung regulierten Gasstrom hintereinander durch den Bestrahlungsraum und eine Gaspipette treten zu lassen und im gegebenen Augenblick durch Schliessung beider Gefässe bestimmte Volumina des gleichen Gemisches abzusperren. Da der Fassungsraum des Bestrahlungsrohres und der Pipette bekannt sind, so lässt sich nun aus der sofort vorgenommenen chemischen Analyse des Pipetteninhaltes mit einer für photochemische Untersuchungen ausreichenden Genauigkeit der Ozongehalt der noch unbelichteten Gasmischung berechnen. Die Analyse des Gefässinhaltes nach erfolgter Bestrahlung ergibt die Ozonmenge am Schluss des Versuchs.

Die Bestimmung der Volumänderung des reagierenden Gasgemisches und die bereits erwähnte analytische Feststellung der verschwindenden Ozonmenge genügen zur Berechnung des Anteils der beiden Reaktionen:

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Die Schwefelsäure konnte nicht von ultravioletten Strahlen getroffen werden.

[3]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 80. 78 (1912).

$$2\,O_3 = 3\,O_2, \qquad \text{(I)}$$

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2 \qquad \text{(II)}$$

an dem photochemischen Gesamtvorgang.

Wenn wir die Anzahl der Ozonmoleküle, die nach (I) zerfallen, $dO_{3\,\mathrm{I}} = x$ setzen, und die der nach (II) zerfallenden $dO_{3\,\mathrm{II}} = y$, so ist die aus der Differenz der Analysen berechnete Gesamtabnahme des Ozons gleich der Summe dieser beiden Werte:

$$dO_3 = x + y. \qquad (1)$$

Wenn wir weiter die aus der Niveauänderung des Manometers zu berechnende Volumvermehrung des belichteten Gefässinhalts mit $+dv$ bezeichnen, so setzt sich deren Gesamteffekt zusammen aus der Dilatation, die der Reaktion (I) entspricht, und aus der Kontraktion, die durch die Reaktion (II) bedingt ist. Bei Vorgang (I) vergrössert sich das Gasvolumen für jedes zerfallene Ozonmolekül um ein halbes Molekularvolumen, und bei Prozess (II) verschwindet pro Ozonmolekül ein Molekularvolumen, da das entstehende Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert wird. Also ist:

$$dv = \frac{x}{2} - y. \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) berechnet sich die nach der Reaktion (II) verschwindende Ozonmenge $dO_{3\,\mathrm{II}}$:

$$-dO_{3\,\mathrm{II}} = -dH_2 = +dH_2O = y = \frac{dO_3 - 2\,dv}{3}.$$

Da die Gesamtmenge des zerfallenen Ozons (dO_3) analytisch festgestellt ist, so berechnet sich die Ozonabnahme in der Reaktion (I):

$$= dO_{3\,\mathrm{I}} = x = dO_3 - y.$$

Die quantitativen Ergebnisse der Versuche liegen in der Richtung, dass mit zunehmendem Wasserstoffüberschuss in bezug auf die vorhandene Ozonkonzentration das Verhältnis der Gesamtozonabnahme zu der Ozonabnahme auf Grund der Reaktion (II) sich immer mehr der Zahl 1 näherte. Bei sehr geringen Ozonkonzentrationen und grossen Wasserstoffpartialdrucken war das Verhältnis praktisch gleich 1. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass unter diesen Bedingungen ein einfacher Zerfall des Ozons überhaupt nicht vor sich geht, vielmehr der eigentlich ablaufende Prozess nur Reaktion (II) ist.

Ausserdem ist dadurch bewiesen, dass unter diesen Bedingungen

eine Vereinigung des vorhandenen Sauerstoffs mit Wasserstoff zu Wasser:

$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O$$

nicht stattfindet. Denn in diesem Falle müsste die Volumverringerung grösser sein, als der Gleichung (II) entspricht. Es findet also durch die Gegenwart des lichtempfindlichen Ozons keine merkliche Sensibilisierung der Wasserbildung statt[1]).

Für die quantitative photochemische Untersuchung war speziell die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Mengenverhältnissen der reagierenden Bestandteile von Wichtigkeit. Um hier vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, musste vor allem für Konstanthaltung der Bestrahlungsbedingungen Sorge getragen werden. Als Lichtquelle wurde daher die früher beschriebene Quecksilberquarzlampe verwendet[2]). Um die vom Ozon absorbierte Lichtmenge in allen Fällen konstant zu erhalten, musste eine hinreichend lange Gasschicht von den ultravioletten Strahlen durchsetzt werden. Es wurde daher bei dem für die Untersuchung der Ozonzersetzung benutzten Bestrahlungsrohr[3]) der schwarze Glaskolben, der zur Variierung der Schichtdicke diente, entfernt und an seiner Stelle in einer Entfernung von 20 cm von der für den Strahleneintritt bestimmten Quarzplatte ein System von Glasschälchen mit konzentrierter Schwefelsäure (zur Absorption des sich bildenden Wassers) angeordnet. Nach den früheren Feststellungen genügen 20 cm eines Ozonsauerstoffgemisches, um bis zu den kleinsten hier verwendeten Konzentrationen alle chemisch wirksamen Strahlen zu absorbieren.

Im folgenden Teil sollen zunächst die Versuchsanordnung und die Art der Berechnung der Resultate beschrieben werden. Dann werden die Ergebnisse in Form von Tabellen und Diagrammen wiedergegeben und zum Schluss kritisch verglichen.

Versuchsanordnung.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Apparatur gliedert sich in drei Teile, nämlich erstens die Vorrichtungen zur Gewinnung und Reinigung der reagierenden Gase (rechts), zweitens den Bestrahlungsraum mit der Lampe (Mitte) und drittens die Mess- und Analysenapparate (links).

---

[1]) Vgl. hierzu die folgende Mitteilung S. 231.

[2]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 67 (1912).

[3]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 81 (1912).

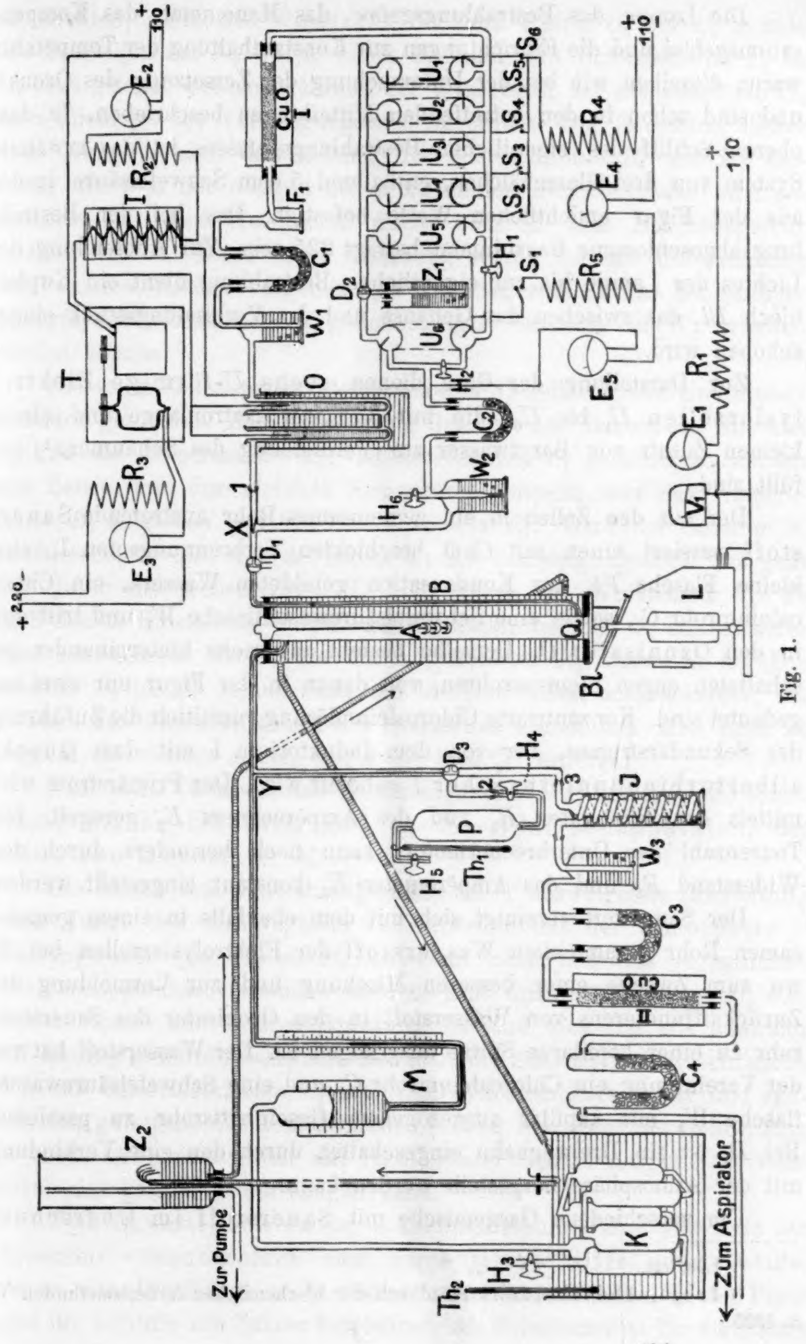


Fig. 1.

Die Lampe, das Bestrahlungsgefäss, das Manometer, das Kompensationsgefäss und die Einrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur waren dieselben wie bei der Untersuchung der Zersetzung des Ozons[1]) und sind schon in den betreffenden Mitteilungen beschrieben. In dem oberen Schliff des eigentlichen Bestrahlungsgefässes ist das erwähnte System von drei Glasschälchen, enthaltend 5 ccm Schwefelsäure, in der aus der Figur ersichtlichen Weise befestigt. Das bei der Bestrahlung abgeschlossene Gasvolumen beträgt 225 ccm. Zur Abblendung des Lichtes der Lampe bis zur eigentlichen Bestrahlung dient ein Kupferblech *Bl*, das zwischen das Gehäuse und das Verbindungsstück eingeschoben wird.

Zur Darstellung der Gase dienen sechs U-förmige Elektrolysierzellen U_1 bis U_6, die mit 33%iger Natronlauge und einem kleinen Zusatz von Barytwasser zur Vermeidung des Schäumens[2]) gefüllt sind.

Der aus den Zellen in ein gemeinsames Rohr austretende Sauerstoff passiert einen mit CuO beschickten Verbrennungsofen I, eine kleine Flasche Fl_1 zur Kondensation gebildeten Wassers, ein Chlorcalciumrohr C_1, sowie eine Schwefelsäurewaschflasche W_1 und tritt nun in den Ozonisator O. Derselbe besteht aus sechs hintereinander geschalteten engen Siemensrohren, von denen in der Figur nur zwei angedeutet sind. Konzentrierte Chlorcalciumlösung vermittelt die Zuführung des Sekundärstromes, der von dem Induktorium I mit dem Quecksilberturbinenunterbrecher T geliefert wird. Der Primärstrom wird mittels des Rheostaten R_2 und des Ampèremeters E_2 geregelt. Die Tourenzahl des Unterbrechermotors kann noch besonders durch den Widerstand R_3 und das Ampèremeter E_3 konstant eingestellt werden.

Der Sauerstoff vereinigt sich mit dem ebenfalls in einem gemeinsamen Rohr gesammelten Wasserstoff der Elektrolysierzellen bei X, wo zum Zwecke einer besseren Mischung und zur Vermeidung des Zurückdiffundierens von Wasserstoff in den Ozonisator das Sauerstoffrohr zu einer kapillaren Spitze ausgezogen ist. Der Wasserstoff hat vor der Vereinigung ein Chlorcalciumrohr C_2 und eine Schwefelsäurewaschflasche W_2 mit kapillar ausgezogenem Gaseintrittsrohr zu passieren. Bei D_1 ist ein Dreiweghahn eingeschaltet, durch den eine Verbindung mit der Atmosphäre hergestellt werden kann.

Um verschiedene Gasgemische mit Sauerstoff im Überschuss

[1]) Loc. cit.

[2]) Pregl, Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden V_2 S. 1335.

zu erhalten, kann der Wasserstoff der fünf Zellen U_1 bis U_5 mittels des Dreiweghahns D_2 durch einen Zylinder mit Schwefelsäure Z_1 in die Luft geleitet werden, während der Wasserstoff der sechsten Zelle U_6 dann allein zu der Vereinigungszelle X strömt. Der Sauerstoff dieser Zelle kann je nach der Stellung der beiden Hähne H_1 und H_2 entweder mit dem der übrigen Zellen zusammen zum Ozonisator oder gemeinsam mit dem Wasserstoff direkt über X zum Belichtungsrohr geleitet werden. Diese letzte Schaltung wurde bei der Untersuchung sehr wasserstoffarmer Gasgemische verwendet, weil nur so bei geringer Elektrolysierstromstärke ein gleichmässiger Gasstrom in W_2 erhalten werden konnte.

Die sechs Zellen haben Elektroden aus Nickelblech und sind hintereinander geschaltet. Zur Regulierung des Stromes dienen der Rheostat R_4 und das Ampèremeter E_4. Ist der Schalter S_1 geöffnet, so werden alle Zellen mit der gleichen Stromstärke gespeist und das Ampèremeter E_5 zeigt den gleichen Strom an wie E_4. Wird der Schalter S_1 geschlossen, so teilt sich der Strom an der Verzweigungsstelle und geht teils durch die sechste Zelle U_6, teils durch den Widerstand R_5. Je nach dessen Einstellung durchfliesst die Elektrosierzelle U_6 ein stärkerer oder schwächerer Strom, der am Ampèremeter E_5 abzulesen ist. Die Schalter S_2 bis S_6 dienen dazu, ein bis vier Zellen auszuschalten, um so auch den Sauerstoffgehalt des Gemisches abzustufen. Man kann so bequem den Gehalt an H_2 von 0 bis 92·5 % variieren.

Nach dem Verlassen des Belichtungsrohrs B gabelt sich die Rohrleitung bei Y. Ein Zweig geht zu den Analysenapparaten, der andere zum Manometer M.

Die hinter dem Bestrahlungsgefäss bei Y abzweigende Rohrleitung kann durch den Dreiweghahn D_2 entweder mit der Gaspipette P (Fassungsraum von H_4 bis H_5 141 ccm) oder mit den eigentlichen Analysenapparaten verbunden werden. Eine dritte Stellung von D_2 verbindet Pipette und Analysenapparate. Es sind dies die mit neutraler KJ-Lösung gefüllte Absorptionsflasche J, die Schwefelsäurewaschflasche W_3, das Chlorcalciumrohr C_3, der CuO-Verbrennungsofen II und endlich das gewogene Chlorcalciumrohr C_4. Von hier geht die Rohrleitung zu einem Aspirator, der mit regulierbarer Geschwindigkeit die Gase durch das ganze System saugen kann.

Vom Ozonisator bis zu der Jodkaliumflasche J sind alle Teile der Apparatur verschmolzen oder durch Glasschliffe unter Zuhilfenahme von Glasfedern an beweglichen Stellen verbunden. In der Figur sind die Schliffe mit Zahlen bezeichnet. Als Schmiermittel für die Hähne

und Schliffe ist konzentrierte Schwefelsäure verwendet; Schliff 2 und 3 sind überhaupt nicht geschmiert. Soweit es zur Vermeidung von „schädlichem Raum" nötig war, bestehen die Gasleitungsrohre aus Kapillaren.

Vor Beginn eines Versuches wird die Quarzplatte gut gereinigt. Zur Füllung werden ca. 2 Liter des Gasgemisches durch das Bestrahlungsgefäss und die Pipette geleitet und während der Füllungszeit, die aus den elektrischen Daten zu berechnen ist, müssen die Instrumente E_2 (0·5—5·0 Amp.), E_3 (0·5 Amp.), E_4 (4·0 Amp.) und E_5 (0·25—4·0 Amp.) dauernd kontrolliert und etwaige Stromschwankungen sofort mit Hilfe der zugehörigen Widerstände kompensiert werden. Es ist ferner darauf zu achten, dass die Gase die Waschflaschen W_1 und W_2 in ununterbrochenem, gleichmässigem Strom passieren.

Nach der Füllung wird mittels der Hähne D_1, D_3 und H_3 das Bestrahlungs- und Kompensationsgefäss und durch H_4 und H_5 die Gaspipette abgeschlossen.

Während dieser Operationen, die etwa $^1/_2$ Minute in Anspruch nehmen, hat sich das Manometer eingestellt, so dass die erste Ablesung gemacht werden kann. Gleichzeitig wird die Temperatur der beiden Thermometer Th_1 an der Gaspipette und Th_2 am Kompensationsgefäss, sowie der Barometerstand notiert.

Zur Analyse des Anfangsgehaltes des Gasgemisches wird die Pipette bei 2 abgenommen, und dann werden die Rohrenden bis zu den Hähnen H_4 und H_5 mit einer Kapillare ausgeblasen, ebenso mit Hilfe eines angesetzten Gummischlauchs die Rohrstücke 2-D_3-3 und D_1-X-1. Darauf wird die Pipette wieder angesetzt und der Pipetteninhalt mit 2 Litern Luft zum Nachspülen durch die Analysenapparate gesaugt.

Unterdessen ist alle fünf Minuten der Stand des Manometers und des Thermometers Th_2 abzulesen. Ferner wird inzwischen die Wasserkühlung der Lampe (in der Figur nicht besonders gezeichnet) aufgedreht und die Lampe gezündet. Nach anfänglichem Regulieren am Rheostat R_1 bleibt die Spannung der Lampe nach 10—15 Minuten bei ca. 65 Volt stationär. Die Stromstärke beträgt dann etwa 6 Amp. Das Manometer stellt sich auch bald konstant ein, oder zeigt höchstens einen sehr geringen Gang, herrührend von spontaner Zersetzung des noch unbestrahlten Ozons. Wenn die Lampe konstant brennt, wird mit der Belichtung durch rasches Herausziehen der Blende Bl begonnen. Es werden Manometerablesungen gemacht nach 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 Sekunden und gleichzeitig mit der letzten Ablesung wird wieder verdunkelt. Die Lampe wird ausgeschaltet, ihre Wasserkühlung abgedreht und zuerst eine Minute nach dem Verdunkeln, dann in Ab-

ständen von 5 und später von 10 Minuten regelmässig der Stand des Manometers und des Thermometers Th_2 (am Kompensationsgefäss) abgelesen.

Währenddessen sind die zwei Liter Luft durch die Pipette gesaugt worden. Man nimmt das Absorptionsgefäss J ab, entleert den Inhalt, säuert ihn mit wenig Schwefelsäure an und titriert das Jod mit 0·1- oder 0·02-norm. Thiosulfatlösung. Das neu gefüllte Gefäss und das inzwischen gewogene Chlorcalciumrohr C_4 werden wieder angesetzt. Wenn das Manometer einen konstanten Stand oder nur mehr einen minimalen Gang zeigt, wird der Aspirator wieder in Gang gebracht und der Dreiweghahn D_3 so gedreht, dass er J und Y verbindet. Wenn der Apparat an allen Stellen dicht ist, muss jetzt das Manometer infolge der Saugwirkung des Aspirators langsam ansteigen. Nachdem man sich davon überzeugt hat, dreht man den Dreiweghahn D_1 so, dass er B mit der Atmosphäre verbindet, und saugt jetzt das belichtete Gasgemisch und zwei Liter Luft als Nachspülung durch die Analysenapparate. Dann wird das Chlorcalciumrohr C_4 wieder gewogen und der Inhalt von J angesäuert und titriert.

Berechnung der Resultate.

Zur Berechnung werden folgende Ablesungen verwendet: n_P, n_B: die zur Titration des Pipetten- und Bestrahlungsgefässinhalts verbrauchten ccm Thiosulfatlösung von der Normalität F; g_P, g_B: die entsprechenden Gewichtszunahmen des Chlorcalciumrohrs; dh: die Druckänderung in ccm H_2SO_4 (spez. Gewicht 1·84); T_1, T_2, T_3: die Temperatur der Pipette und des Kühlwassers vor und nach dem Versuch; B: der Barometerstand. Das Volumen der Pipette betrug 141 ccm, das des Bestrahlungsgefässes 225 ccm.

Gesucht sind:

1. P_{O_3}, der Ozongehalt des Bestrahlungsrohres vor der Belichtung in Prozenten,
2. a, die Ozonmenge im Bestrahlungsrohr vor der Belichtung in ccm bei 0° und 760 mm,
3. b, dieselbe nach der Belichtung,
4. dO_3, die gesamte zerfallene Ozonmenge in ccm bei 0° und 760 mm,
5. dH_2, die gesamte verschwundene Wasserstoffmenge in ccm bei 0° und 760 mm,
6. c, die Wasserstoffmenge im Bestrahlungsrohr vor der Belichtung in ccm bei 0° und 760 mm,
7. d, dieselbe nach der Belichtung,

8. P_{H_2}, der Wasserstoffgehalt des Bestrahlungsrohres vor der Belichtung in Prozenten.

Man erhält daher:

1. $$P_{O_3} = \frac{n_P . F . 22{\cdot}4 . T_1 . 760 . 100}{2 . 273 . B . 141} = \frac{n_P . F . T_1 . 22{\cdot}1}{B}.$$

2. $$a = P_{O_3} \frac{225 . 273}{100 . T_2} = \frac{P_{O_3}}{T_2} 614 .$$

3. $$b = \frac{n_B . F . 21{\cdot}4}{2} = n_B . F . 11{\cdot}2 .$$

4. $$dO_3 = a - b .$$

5. Die Feststellung der verschwundenen Wasserstoffmenge erfolgt auf Grund der bereits weiter oben mitgeteilten Gleichungen durch die Formel:

$$dH_2 = \frac{d\,O_3 - 2dv}{3} .$$

Mit dv wird die Volumänderung des Rohrinhaltes bezeichnet.

$$dv = \frac{dh . 1{\cdot}84 . 225 . 273}{T_3 . 760 . 13{\cdot}56} = \frac{dh}{T_3} 109{\cdot}7 .$$

6. $$c = \frac{g_P . 2 . 22400 . 225 . T_1}{18 . 2 . 141 . T_2} = g_P . 1990 \cdot \frac{T_1}{T_2} .$$

7. $$d = g_B \frac{2 . 22400}{18 . 2} = g_B . 1240 \cdot$$

8. $$P_{H_2} = \frac{c . T_2 . 760 . 100}{273 . B . 225} = \frac{g_P . 1990 . T_1 . T_2 . 760 . 100}{T_2 . 273 . B . 225} = $$
$$= g_P \frac{T_1 . 2460}{B} .$$

Zur näheren Erläuterung dieser Angaben sei im folgenden ein Versuch vorweggenommen und rechnerisch durchgeführt.

Der Versuch Nr. 59 (aus Tabelle 7 auf S. 207) wurde mit 4·0 Amp. Elektrolysierstrom für drei Hauptzellen und eine Nebenzelle durchgeführt. Der Wasserstoff der drei Hauptzellen wurde in die Luft geleitet. Nach dem Faradayschen Gesetz beträgt danach die entwickelte Gasmenge ca. 80 ccm pro Minute, und die Füllung musste also 25 Minuten dauern, wenn mindestens 2 Liter Gas die Apparate passieren sollten. Das Induktorium wird mit einem Primärstrom von 3·5 Amp. betrieben, der Motor des Unterbrechers mit 0·5 Amp. Beginn der Füllung $10^h\,05$, Ende derselben $10^h\,30$.

Zeit	Temperatur des Zirkulierwassers	Manometer	Bemerkungen
10·30	20·0	30·34	Temp. der Pipette 21·2°
10·35	20·0	30·30	Barometerstand 753 mm
10·40	20·1	30·28	
10·45	20·1	30·26	
15″	—	28·95	Bestrahlung
30″	—	28·75	(Lampe brennt mit ca. 65 Volt
45″	—	28·70	und 6·1 bis 6·0 Amp.)
60″	—	28·68	
90″	—	28·79	
10·47	—	28·95	Verdunklung
10·48	20·1	29·69	
10·50	20·1	29·74	
10·55	20·2	29·80	
11·00	20·2	29·83	
11·10	20·2	29·86	
11·20	20·2	29·87	
11·30	20·2	29·88	

Analysenbefunde: $n_P = 6\cdot53$ ccm 0·101-norm. Thiosulfatlösung,
$n_B = 7\cdot40$ „ „ „ ,
$g_P = 0\cdot0368$ g H_2O,
$g_B = 0\cdot0581$ g H_2O.

Manometerveränderung von 10·30 bis 11·30:
$dh = 0\cdot46$ cm.

Berechnete Werte: $P_{O_3} = 5\cdot70\,\%$,
$a = 11\cdot97$ ccm, $b = 8\cdot37$ ccm,
$dO_3 = 3\cdot60$ ccm, $dv = +0\cdot172$ ccm,
$dH_2 = 1\cdot09$ ccm, $P_{H_2} = 35\cdot3\,\%$,
$c = 73\cdot7$ ccm, $d = 72\cdot1$ ccm.

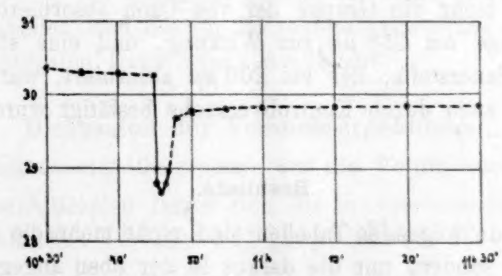


Fig. 2. Graphische Darstellung des Versuchs Nr. 59.

Für die weiter unten wiedergegebenen Tabellen wurden dann noch einige weitere Grössen berechnet, und zwar zunächst die Ozonmenge,

die einfach in Sauerstoff zerfallen ist (dO_3 I), und die zur Wasserbildung verbrauchte Menge Ozon (dO_3 II). Letzteres ist gleich dH_2, ersteres ergibt sich aus der Differenz von dO_3 und dO_3 II. Also in diesem Falle: dO_3 I = 2·51, dO_3 II = 1·09. Ferner wurde berechnet das Verhältnis $\frac{dO_3}{dO_3\,\mathrm{II}}$, das sich bei dem vorliegenden Versuch zu 3·3 ergibt.

Zu diesen Zahlen sei noch folgendes bemerkt: Die erzielte Ozonkonzentration ist abhängig von der Geschwindigkeit des durch den Ozonisator strömenden Gasgemisches und von der Spannung des Sekundärstroms. Da diese elektrischen Daten trotz aller Regulierungsvorrichtungen noch immer eine gewisse Schwankung zeigten, und besonders der Ozonisator sehr ungleich arbeitete, so war es nicht möglich, willkürlich eine bestimmte Ozonkonzentration zu erzielen bzw. zu reproduzieren. Man konnte zwar auf Grund empirischer Schätzung aus den vorhergehenden Versuchen die ungefähre Konzentration berechnen und danach die elektrischen Daten wählen, blieb aber bezüglich des genauen Ozonwertes dem Zufall überlassen. Zu den Bewegungen des Manometers muss gesagt werden, dass die am Anfang vor der Bestrahlung auftretende Dilatation im Ansteigen der Temperatur des Rohres und in spontaner Dunkelzersetzung des Ozons begründet scheint. Wenn bei der Belichtung das Gemisch sich erst sehr stark ausdehnt, um dann wieder eine kleine Kontraktion zu erfahren, so ist dies auf die anfängliche Erwärmung durch die Strahlen der Lampe und die nicht unbeträchtliche Reaktionswärme zurückzuführen.

Die Quarzlampe brannte bei allen Versuchen mit ungefähr 65 Volt und 6·0 Amp. Da die Strahlen zwischen Lampe und Quarzplatte eine Luftschicht von einigen Zentimetern zu passieren hatten, so wurden die von Sauerstoff absorbierbaren Strahlen bereits herausfiltriert, und es kam nur mehr die Gruppe der von Ozon absorbierbaren Strahlen der Wellenlänge um 258 $\mu\mu$ zur Wirkung, und eine störende Ozonisierung des Sauerstoffs, der bei 200 $\mu\mu$ absorbiert, war nicht zu befürchten, wie auch durch Kontrollversuche bestätigt wurde.

Resultate.

In den nun folgenden Tabellen sind nicht mehr die direkten Analysenresultate, sondern nur die daraus in der oben angegebenen Weise berechneten Werte eingetragen. Die Versuche sind in jeder Tabelle nach zunehmenden Anfangskonzentrationen des Ozons angeordnet. Die Nummern entsprechen der zeitlichen Reihenfolge der Versuche.

Es wurden im ganzen zehn verschiedene Versuchsserien angestellt, die in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt sind.

Übersicht.

Serie Nr.	Anzahl der Versuche	Stromstärke zur Elektrolyse für O_2	Stromstärke zur Elektrolyse für H_2	Menge der pro Min. entw. Gase in ccm O_2	Menge der pro Min. entw. Gase in ccm H_2	% H_2
I	2	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	0·0	0·0
II	1	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	—	2·41
		in 1 Zelle 0·25	in 1 Zelle 0·25	0·83	1·65	
III	9	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	—	4·65
		in 1 Zelle 0·5	in 1 Zelle 0·5	1·65	3·3	
IV	8	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	—	8·70
		in 1 Zelle 1·0	in 1 Zelle 1·0	3·3	6·6	
V	19	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	—	15·40
		in 1 Zelle 2·0	in 1 Zelle 2·0	6·6	13·2	
VI	13	in 5 Zellen 4·0	—	66·0	—	25·0
		in 1 Zelle 4·0	in 1 Zelle 4·0	13·2	26·4	
VII	7	in 3 Zellen 4·0	—	39·6	—	33·3
		in 1 Zelle 4·0	in 1 Zelle 4·0	13·2	26·4	
VIII	2	in 2 Zellen 5·0	in 1 Zelle 5·0	33·3	33·3	0
IX	13	in 6 Zellen 4·0	in 6 Zellen 4·0	79·2	158·4	66·6
X	3	in 1 Zelle 4·0	in 6 Zellen 4·0	13·2	158·4	92·3

Variiert wurde in jeder Versuchsreihe der Grad der Ozonisierung des Sauerstoffs, bei zwei Versuchen der Reihe VI auch die Temperatur. Ein Versuch der Reihe V wurde ohne Bestrahlung als Dunkelversuch durchgeführt.

Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in je einer Tabelle[1]) zusammengefasst.

Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist schon besprochen.

In den Tabellen sind die für die spätere Verwertung der Versuchsergebnisse wichtigsten Daten stark umrahmt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Einfluss der Ozonmenge auf die Volumänderung.

Am übersichtlichsten lassen sich die in vorstehenden Tabellen 1, 3—7, 9 aufgeführten Versuche auf graphischem Wege darstellen[2]).

[1]) Die Nummern der Tabellen entsprechen den römischen Ziffern in der Übersicht auf dieser Seite.

[2]) Die in den Tabellen 2, 8, 10 wiedergegebenen Versuche sind zu wenig zahlreich, um graphisch verwertet zu werden.

Tabelle 1.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 0·0 %.

1 Nr.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 $a-b$ ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3 \text{ II}}$
55	6·24	0·0	19·0	765	13·12	12·72	0·40	—	—	+ 0·60	+ 0·23	0·45[1]	—	—
46	6·60	0·0	18·9	773	13·90	14·32	(— 0·42)	—	—	+ 1·13	+ 0·43	0·85[1]	—	—

Tabelle 2.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 2·4 %.

1 Nr.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 $a-b$ ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3 \text{ II}}$
57	6·14	0·96	20·6	762	12·83	11·40	1·43	2·0	3·62	+ 1·88	+ 0·70	1·42	0·009	158

[1]) Das Volumen des verschwindenden Ozons wurde in diesen Versuchen aus der Dilatation des Gefässinhaltes berechnet [vgl. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 89 (1912)] ohne Verwendung der Analysenresultate der beiden Gefässe. Die Berechnung solch kleiner Differenzen ist bei relativ grossen Werten von a und b mit erheblicher Unsicherheit verbunden.

Tabelle 3.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 4·7 %.

Tabelle 3.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 4·7 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3\ II}$
52	1·28	—	19·0	765	2·68	2·20	0·48	—	—	+ 0·04	+ 0·015	0·33	0·15	3·2
51	3·27	3·12	20·2	765	6·82	4·88	1·94	6·6	9·7	+ 1·35	+ 0·506	1·63	0·31	6·3
54	3·56	4·20	20·0	767	7·45	4·64	2·81	8·8	10.5	+ 1·04	+ 0·390	2·13	0·68	4·1
47	4·22	4·04	18·8	772	8·87	4·98	3·89	8·6	7·6	+ 1·04	+ 0·391	2·85	1·04	3·7
53	4·41	—	19·4	771	9·25	8·59	0·66	—	7·1	+ 1·60	+ 0·601	—	—	—
49	4·71	3·96	20·0	769	9·87	7·92	1·95	8·42	9·6	+ 1·66	+ 0·622	1·72	0·24	8·3
60	6·88	3·67	20·6	752	14·38	12·69	1·69	7·6	—	+ 2·42	+ 0·906	—	—	—
50	8·34	5·53	18·8	766	17·51	15·82	1·69	11·8	8·7	+ 2·32	+ 0·875	—	—	—
48	10·05	3·56	19·2	771	21·02	17·72	3·30	7·6	—	+ 2·48	+ 0·932	2·82	0·48	6·9

Tabelle 4.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 8·7 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3\ II}$
43	0·26	8·65	20·6	770	0·54	0·34	0·20	18·4	18·6	— 0·31	— 0·115	0·06	0·14	1·5
62	0·56	7·45	20·3	759	1·17	0·85	0·32	15·3	19·6	— 0·33	— 0·124	0·16	0·16	2·1
45	0·73	8·62	19·0	769	1·53	0·95	0·58	18·5	19·8	— 0·25	— 0·094	0·32	0·26	2·3
41	1·45	8·92	20·7	772	3·04	2·26	0·78	19·1	19·5	+ 0·14	+ 0·052	0·56	0·23	3·5
42	3·00	6·90	19·9	772	6·31	5 03	1·28	14·8	19·6	+ 1·67	+ 0·625	1·27	0·01	128
40	3·18	8·05	20·8	777	6·65	4·81	1·84	17·3	20·9	+ 1·85	+ 0·690	1·69	0·15	12·3
61	6·63	8·35	20·6	755	13·88	10·33	3·55	17·4	20·2	+ 2·46	+ 0·920	2·98	0·57	6·2
44	7·95	6·80	19·3	768	16·70	12·34	4·38	14·5	20·1	+ 3·28	+ 1·230	3·75	0·63	6·9

Tabelle 5.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 15·4 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b = dO_3$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$
33	0·36	15·9	19·9	762	0·76	0·52	0·24	33·6	35·1	— 0·60	— 0·225	0·01	0·23	1·0
27	1·18	16·4	15·7	769	2·51	1·87	0·64	35·6	36·2	— 0·48	— 0·182	0·31	0·33	1·9
24	2·00	15·1	17·8	768	4·23	3·58	0·65	32·5	35·3	— 0·25	— 0·094	0·36	0·29	2·2
25	2·58	15·6	16·5	771	5·46	4·58	0·88	33·8	34·6	+ 0·25	+ 0·094	0·65	0·23	3·8
26	2·84	14·6	17·6	771	5·99	4·13	1·86	30·8	32·1	+ 0·18	+ 0·068	1·62	0·24	7·7
23	3·12	16·0	20·2	751	6·54	4·32	2·22	33·5	35·2	0·00	0·000	1·48	0·74	3·0
34	3·35	16·1	20·9	764	7·01	5·42	1·59	34·1	35·5	+ 0·72	+ 0·270	1·24	0·35	4·6
28	3·41	18·0	17·8	768	7·21	5·29	1·92	38·8	35·0	+ 0·42	+ 0·158	1·40	0·52	3·7
31	3·87	—	17·9	757	8·20	6·45	1·75	—	—	+ 1·10	+ 0·410	1·44	0·31	5·6
32	4·00	17·4	18·3	762	8·43	6·00	2·43	37·0	33·8	+ 0·80	+ 0·302	1·82	0·61	4·0
22	4·98	18·1	19·8	755	10·45	8·05	2·40	37·0	35·9	+ 1·20	+ 0·450	1·97	0·43	5·6
30	5·29	16·9	17·6	758	11·18	7·80	3·38	36·0	35·5	+ 1·14	+ 0·431	2·54	0·84	4·0
37	5·43	17·2	20·6	763	11·37	8·32	3·05	36·3	35·6	+ 1·18	+ 0·440	2·32	0·72	4·3
56	5·70	15·7	20·8	764	11·95	8·08	3·87	32·3	35·1	+ 1·81	+ 0·676	3·03	0·84	4·6
35	6·06	17·2	21·1	762	12·68	9·16	3·52	36·2	36·3	+ 2·02	+ 0·750	2·85	0·67	5·3
36	7·50	14·5	20·2	764	15·69	11·00	4·69	30·6	31·5	+ 2·28	+ 0·850	3·69	1·00	4·7
38	8·06	18·7	19·3	775	16·92	12·20	4·72	38·5	46·7	+ 2·47	+ 0·925	3·76	0·96	4·9
29	8·32	15·9	16·3	749	17·65	13·40	4·25	33·4	32·8	+ 2·62	+ 0·990	3·49	0·76	5·6
39	4·86	15·9	19·9	774	10·20	10·45	(— 0·25)	34·2	36·0	— 0·05	— 0·019	—	—	—[1]

[1]) Dunkelversuch.

Tabelle 6.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 25·0 %.

Tabelle 6.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 25·0 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b = dO_3$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$
64	0·59	21·1	18·4	762	1·23	0·69	0·54	44·8	50·8	— 0·70	— 0·263	0·19	0·35	1·5
21	1·51	—	18·5	751	3·20	2·02	1·18	—	—	— 1·00	— 0·380	0·53	0·65	1·8
14	2·13	26·8	20·3	750	4·45	2·75	1·70	55·3	55·6	— 0·40	— 0·150	1·03	0·67	2·6
19	2·50	26·5	19·0	758	5·28	3·06	2·22	56·0	53·4	— 0·75	— 0·280	1·29	0·93	2·4
15	2·58	26·8	19·2	752	5·46	2·96	2·50	56·2	55·6	— 0·65	— 0·240	1·51	0·99	2·5
65	3·73	25·8	20·0	761	7·81	5·21	2·60	54·2	54·7	— 0·13	— 0·049	1·70	0·90	2·9
58	4·84	24·7	20·0	760	10·12	6·58	3·54	51·8	55·0	+ 0·37	+ 0·137	2·45	1·09	3·3
20	6·17	25·5	18·2	753	13·07	9·37	3·70	53·7	54·1	+ 1·15	+ 0·430	2·75	0·95	3·9
67	6·45	24·8	20·1	763	13·50	10·08	3·42	48·8	52·6	+ 1·11	+ 0·416	2·56	0·86	3·9
70	7·40	25·7	21·3	759	15·45	11·65	3·80	53·8	55·7	+ 1·47	+ 0·548	2·87	0·93	4·0
63	7·77	26·6	18·3	764	16·36	12·48	3·88	56·7	56·8	+ 1·89	+ 0·714	3·06	0·82	4·7
71[1]	3·64	25·5	0·9	767	8·16	6·37	1·79	58·2	65·3	0·00	0·000	1·20	0·60	3·0
72[1]	6·00	26·4	1·1	767	13·42	10·95	2·47	59·6	59·7	+ 1·42	+ 0·570	1·99	0·48	5·2

Tabelle 7.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 33·3 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b = dO_3$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$
68	0·92	29·9	21·2	765	1·92	1·15	0·77	63·2	70·1	— 1·26	— 0·470	0·20	0·57	1·3
16	2·29	34·9	18·6	763	4·83	3·00	1·83	74·2	73·3	— 1·13	— 0·420	0·96	0·89	2·1
69	3·01	30·8	21·0	757	6·30	3·70	2·60	69·0	71·0	— 1·14	— 0·425	1·45	1·15	2·3
66	3·97	33·1	20·7	763	8·30	5·54	2·76	69·8	70·0	— 0·70	— 0·265	1·66	1·10	2·5
17	4·32	34·8	20·2	764	9·05	5·83	3·22	73·8	74·1	— 0·25	— 0·093	2·08	1·14	2·8
59	5·70	35·3	20·1	753	11·97	8·37	3·60	73·7	72·1	+ 0·46	+ 0·172	2·51	1·09	3·3
18	6·61	36·2	20·0	766	12·83	8·50	4·33	76·9	73·4	+ 0·60	+ 0·220	3·03	1·30	3·4

[1]) Kühlung mit Eiswasser.

Tabelle 8.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 50 %.

1 Nr.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 $a-b$ $= dO_3$ ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3 \text{ II}}$
1a	3·92	53·2	19·5	737	8·24	5·39	2·85			— 1·80	— 0·67	1·46	1·39	2·05
2a	6·25	53·0	19·5	735	13·17	8·64	4·53			— 0·90	— 0·34	2·79	1·74	2·6

Tabelle 9.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 66·6 %.

1 Nr.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 $a-b$ $= dO_3$ ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3 \text{ II}}$
12	0·11	[1])	22		0·24	0·12	0·12	[1])	[1])	— 0·35	— 0·13	(— 0·01)	0·13	0·9
11	0·19		22		0·39	0·23	0·16			— 0·75	— 0·28	(— 0·08)	0·24	0·7
7	0·20		22		0·42	0·25	0·17			— 0·55	— 0·20	(— 0·02)	0·19	0·9
5	0·48		24		1·00	0·53	0·47			— 1·45	— 0·53	(— 0·04)	0·51	0·9
10	0·57		24		1·17	0·67	0·50			— 1·05	— 0·39	0·07	0·43	1·2
6	0·62		25	751	1·28	0·59	0·69			— 1·40	— 0·51	0·12	0·57	1·2
8	0·79		22		1·64	1·09	0·55			— 1·65	— 0·61	(— 0·04)	0·59	0·9
3	1·23		26		2·53	1·42	1·11			— 2·20	— 0·81	0·20	0·91	1·2
9	1·25		24		2·59	1·51	1·08			— 2·05	— 0·76	0·21	0·87	1·2
1	1·29		24	764	2·67	1·41	1·26			— 2·25	— 0·83	0·29	0·97	1·3
4	1·61		25	767	3·32	1·88	1·44			— 2·40	— 0·88	0·37	1·07	1·3
13	1·87		19	759	3·96	2·39	1·57			— 2·70	— 1·01	0·37	1·20	1·3
2	2·47		24	767	5·10	2·83	2·27			— 2·95	— 1·09	0·79	1·48	1·5

[1]) Bei den Versuchen 1 bis 13 ist die analytische Bestimmung des Wasserstoffgehaltes unterlassen worden, da äquivalente Mengen der beiden Gase verwendet wurden.

Tabelle 10.

Tabelle 10.

Theoretische Wasserstoffkonzentration 92·5 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	$a-b = dO_3$ ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3 \text{II}}$
3a	0·61	93·5	19·5	744	1·28	0·52	0·76			— 1·55	— 0·58	(— 0·06)	0·82	0·9
4a	0·79	91·2	21·0	737	1·65	0·67	0·98			— 1·60	— 0·60	(— 0·12)	1·10	0·9
5a	0·92	90·8	18·0	744	1·95	0·84	1·11			— 2·05	— 0·77	(— 0·11)	1·22	0·9

Hierbei spielt die geeignete Wahl der Koordinaten eine grosse Rolle. Nun können die Resultate der vorliegenden Versuche durch hauptsächlich zwei Fehlerquellen beeinflusst werden. Die eine ist photochemischer Natur und liegt in den quantitativ nicht vollständig reproduzierbaren ultravioletten Strahlungen der Lampe, die andere beruht, wie bereits früher betont wurde, auf der Analysenmethode bzw. den möglichen Abweichungen im Gehalt der Pipette und des Bestrahlungsrohres. Wenn wir die zweite Fehlerquelle ausschalten, dadurch, dass wir zunächst nur Vorgänge im Bestrahlungsraume selbst einer Betrachtung unterziehen, so ist es möglich, die photochemische Reproduzierbarkeit zu prüfen. Wir nehmen also für die nachfolgend wiedergegebenen Diagramme, Fig. 3—9, als Abszisse die nach der Belichtung im Bestrahlungsgefäss noch vorhandene Ozonmenge b und als Ordinate die aus den Angaben des Manometers berechnete Volumveränderung dv. Die Diagramme ergeben lediglich eine graphische Übersicht und stellen nicht etwa das quantitative Ergebnis der Versuche dar, da aus den beiden Daten b und dv infolge des Hinzutretens der Wasserbildung nicht wie bei der Ozonzersetzung allein der ganze Verlauf des Versuches berechnet werden kann. Indessen dürfte die Volumänderung kontinuierlich mit der Ozonabnahme in Zusammenhang stehen. Abweichungen von einem kontinuierlichen Verlauf müssen demnach auf photochemische Einflüsse zurückgeführt werden. Diese Fehler können bei einer so starken unabgeblendeten ultravioletten Strahlungsquelle, wie die zu dieser Untersuchung benutzte, leicht erhebliche Dimensionen an-

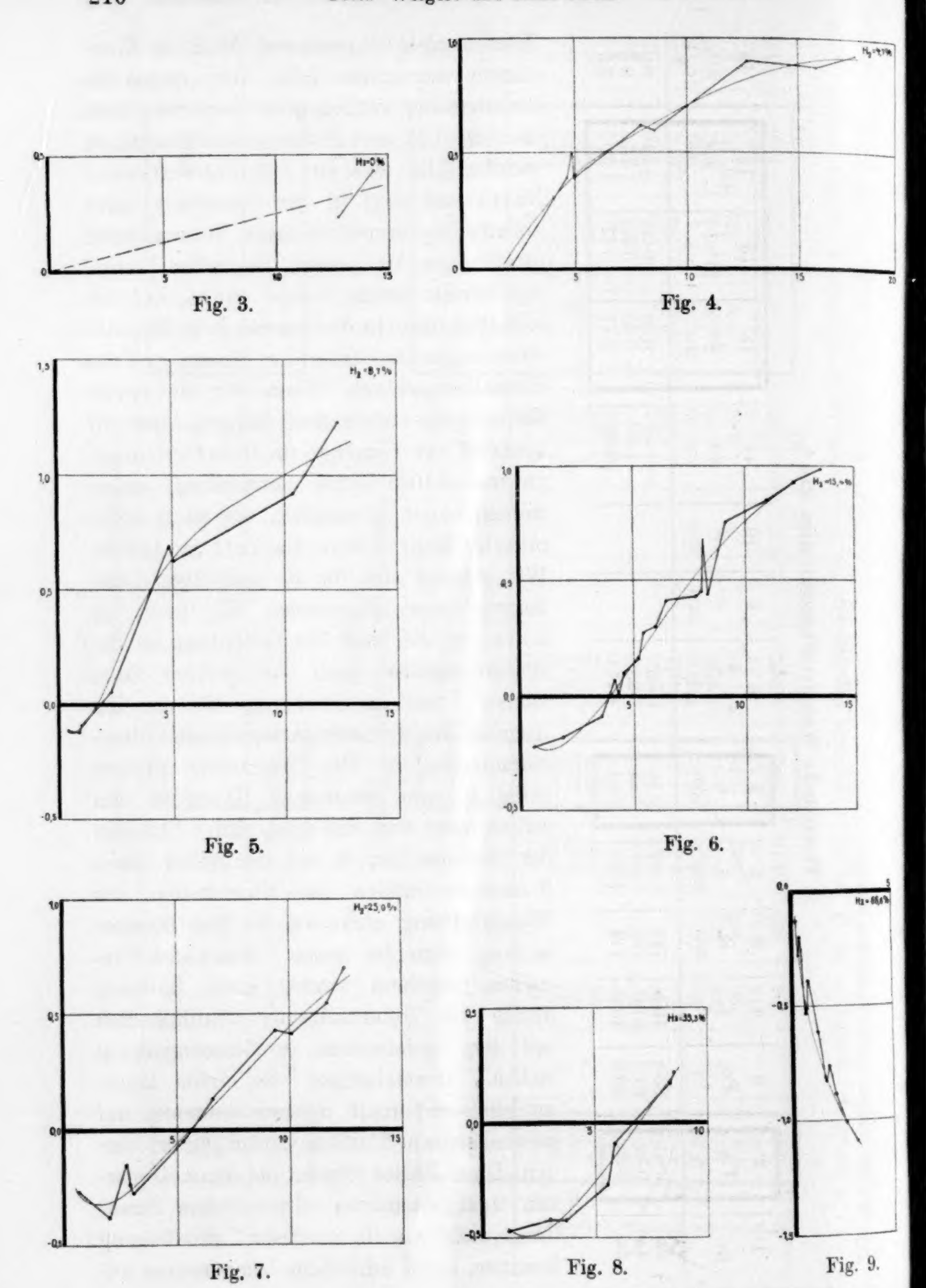


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

nehmen. Auch ganz geringe Verunreinigungen der Eintrittsquarzplatte, die natürlich möglichst vermieden wurden, spielen hierbei eine grosse Rolle.

Aus den Diagrammen ist zu ersehen, dass die einzelnen Punkte, die zu einer Versuchsserie gehören, keineswegs durch eine glatte Kurve verbunden werden können. Die Verbindung ergibt vielmehr eine zickzackförmige Linie. Es ist dies eine Folge der unvollkommenen Reproduzierbarkeit der Bestrahlungsverhältnisse, wie sie sich aus den Erfahrungen bei der Ozonzersetzung[1]) voraussehen liess. Trotzdem ist die Anzahl der Versuche so gross, dass sich der allgemeine Verlauf der Erscheinung durch eine eingezeichnete Kurve andeuten lässt. Zu verschiedenen Zeiten angestellte Versuche verhalten sich gleichartig und beweisen so ihre Reproduzierbarkeit. (Vgl. die Versuche 20 und 67 der Tabelle 6.)

In der Figur 3, in welcher die beiden Versuche ohne Wasserstoffzusatz eingetragen sind, ist der Verlauf der Beziehung zwischen b und dv als eine durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehende Gerade dargestellt. Diese Versuche sind analog wie die früheren[1]) ausgeführt. Aus jenen ging hervor, dass unter den vorhandenen Versuchsbedingungen die pro Zeiteinheit zersetzte Ozonmenge proportional der Ozonkonzentration ist. Der Verlauf der Erscheinung wird daher in diesem Fall durch eine Gerade angegeben.

Die Ordinaten der in den Diagrammen Fig. 3 bis 9 eingezeichneten mittleren Kurven für die Abszissen über $b = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$ ccm, sind zur Übersicht in der nachstehenden Tabelle 11 eingetragen.

Tabelle 11.

Volumenänderung bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoffkonzentrationen.

b	$H_2 =$ 66·6%	$H_2 =$ 33·3%	$H_2 =$ 25·0%	$H_2 =$ 15·4%	$H_2 =$ 8·7%	$H_2 =$ 4·7%	$H_2 =$ 2·4%	$H_2 =$ 0·0%
1	−0·68	−0·44	−0·30	−0·24	−0·10	−0·01		+0·02
3	−1·10	−0·45	−0·25	−0·12	+0·30	+0·20		+0·07
5		−0·24	−0·05	+0·14	+0.63	+0·41		+0·12
7		+0·01	+0·14	+0·42	+0·82	+0·55		+0·17
9		+0·26	+0·35	+0·65	+0·95	+0·67		+0·22
11			+0·54	+0·84	+1·05	+0·77	+0.70	+0·27
13			+0·68	+0·97	+1·14	+0·85		+0·32

Zum Vergleich sind in dem nachstehenden Diagramm (Fig. 10) alle sieben Kurven gemeinsam gezeichnet. Bei Betrachtung dieser

[1]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 94 (1912).

Kurvenschar ist zu ersehen, dass die Kontraktion bei 66 % Wasserstoff mit zunehmender Ozonmenge immer mehr wächst. Es ist erlaubt, die Kurve nach dem Nullpunkt des Koordinatensystems auszuziehen, da bei Abwesenheit von Ozon auch keine messbare Volumenveränderung stattfinden kann. Da dieselbe Überlegung aber auch für alle anderen Wasserkonzentrationen gilt, so erscheint es berechtigt, die übrigen Kurven ebenfalls zum Nullpunkt zu verlängern (in der Figur punktiert). Die Kurven verlaufen also durch ein Minimum, d. h. bei konstanter Wasserstoffkonzentration findet bei allmählichem Zunehmen der Ozonmenge zunächst eine wachsende Volumenkontraktion statt, die aber bald wieder abnimmt, um bei höheren Ozonmengen in eine Dilatatation überzugehen.

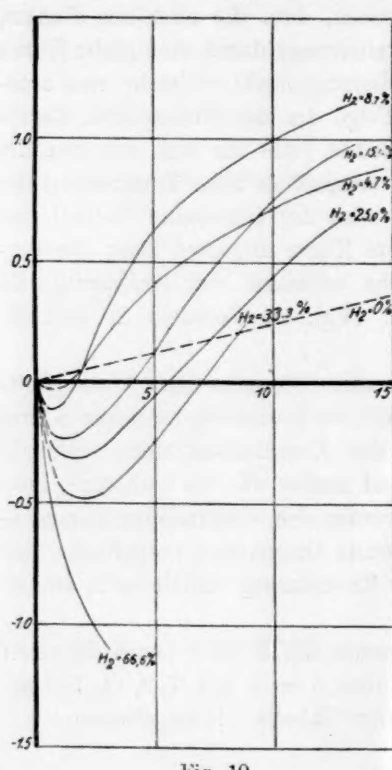


Fig. 10.

Wenn man die Kurven für einen Gehalt von 66 % bis 8 % verfolgt, so beobachtet man, dass das Minimum bei umso kleineren Ozonmengen liegt und einer umso geringeren Kontraktion entspricht, je kleiner die zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge ist. Diese Erscheinung besagt schon qualitativ, dass bei relativ grossem Wasserstoffüberschuss gegenüber der vorhandenen Ozonmenge die mit einer Kontraktion verbundene Gleichung (II):

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

überwiegt, während bei zunehmender Ozonmenge der mit Dilatation verbundene Vorgang (I):

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

mehr in den Vordergrund tritt. Beim Schnittpunkt der Kurven mit der Abszissenachse kompensiert die Dilatation gerade die Kontraktion, eine Erscheinung, die dann eintritt, wenn sich von drei Molekülen Ozon zwei nach der Gleichung I und eines nach der Gleichung II zersetzen.

Bei 66% H_2 liess sich die Erscheinung nicht bis zu genügend hohen Ozonkonzentrationen verfolgen, um die Lage des Minimums oder gar die Volumkontraktion 0 festzulegen.

Bei 4% H_2 und noch mehr bei dem reinen Ozonsauerstoffgemisch ist die Dilatation schwächer als in wasserstoffreichen Gemischen, und die Kurven hierfür schneiden die vorher besprochenen.

b) Einfluss der Ozonmenge auf den photochemischen Verlauf der beiden Reaktionen.

Um aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung nun auch quantitative Schlüsse auf die Beteiligung der beiden Reaktionen:

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \quad \text{und} \quad O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

an dem photochemischen Gesamtvorgang ziehen zu können, ergibt sich die Notwendigkeit, auch die analytischen Daten, die durch die Gehaltsbestimmung der Gaspipette gewonnen sind, einer Betrachtung zu unterziehen. Die hierzu nötigen Rechenoperationen sind bereits Seite 199 beschrieben.

Bei der Darstellung dieser Ergebnisse müssen wir berücksichtigen, dass während der Dauer einer Bestrahlung der Ozongehalt des Bestrahlungsraumes stark abnimmt, und zwar verschwindet im Laufe der zwei Minuten bis zu 50% der anfangs vorhandenen Ozonmenge. Daher ist es nicht gut möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit der Versuche auf eine bestimmte Ozonkonzentration zu beziehen. Nun ist der Wert b, die Ozonmenge im Bestrahlungsrohr nach Schluss des Versuches, wie bereits hervorgehoben worden ist, von den beträchtlichen Fehlerquellen der doppelten Analyse frei, so dass es von Vorteil erscheint, wie in den früheren Diagrammen, auch jetzt die Reaktionsgeschwindigkeiten auf diese Grösse zu beziehen. Würde man die Anfangskonzentration a oder einen berechneten Mittelwert zwischen a und b als Koordinate wählen, so kämen in die Lage eines Diagrammpunktes die in der kleinen Differenz zweier grossen Zahren recht merklich werdenden Fehler zweifach hinein, nämlich in horizontaler und in vertikaler Richtung.

In den nachfolgend wiedergegebenen Diagrammen (Fig. 11 bis 15) ist also wieder die Grösse b als Abszisse aufgetragen. In Richtung der Ordinate sind aus den Tabellen 4—7 und 9 oben die Werte für dO_3 I mit Punkten, unten die Werte für dO^3 II $= dH_2$ mit Kreuzchen eingetragen. Die Übereinstimmung untereinander ist infolge des Zusammentreffens der erwähnten Fehlerquellen nur unvollkommen. Jedoch ist der Verlauf der Erscheinung dennoch deutlich zu verfolgen. Die

einzelnen Punkte liegen innerhalb eines mehr oder weniger grossen **Streuungsgebietes**, dessen Ausdehnung in den Diagrammen durch Schraffierung gekennzeichnet ist. Der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve selbst ist in der Mitte des Streuungsgebietes zu suchen und durch eine Linie angedeutet. Fig. 15 ist in einem $2^1/_2$mal **grösseren Massstabe** gezeichnet als die übrigen Figuren.

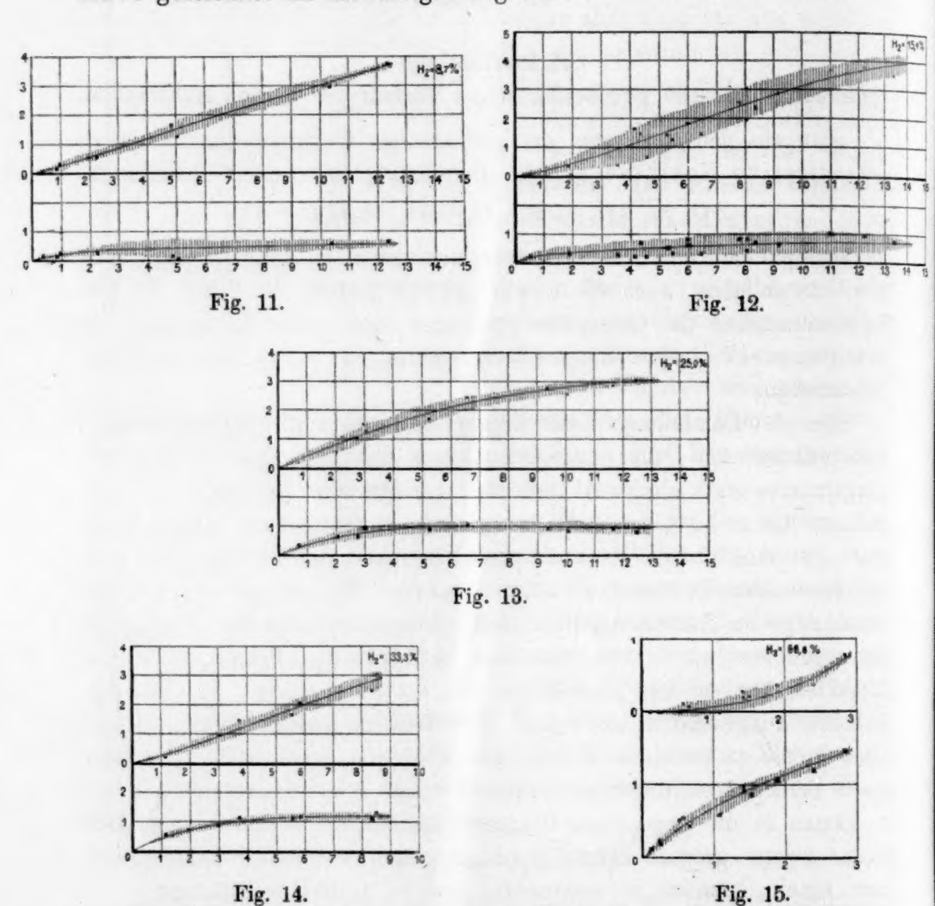


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

Es liegt in der Natur der Versuchsanordnung, dass die Anfangsozonkonzentrationen bei niedrigem Wasserstoffgehalt bis zu höheren Werten gesteigert werden können, als bei hohem Wasserstoffpartialdruck. Denn da die maximale Ozonisierung des Sauerstoffs nur bis zu ca. 10% anstieg, so konnte man natürlich bei einem Wasserstoffgehalt von 66% höchstens etwa 3% Ozon erreichen. Dieser Vorteil eines grösseren Spielraums

bezüglich der Ozonkonzentration, den die Versuche bei niedrigem Wasserstoffgehalt mit sich brachten, wurde jedoch durch eine andere Fehlerquelle wieder beeinträchtigt.

Es wurde schon erwähnt, dass die Abnahme der gesamten Ozonmenge während der Versuchszeit von 2 Minuten bis zu 50% betrug. Da der Vorgang nun vorwiegend in dem unteren Teile des Bestrahlungsrohrs stattfindet, so ist dort die Verarmung an Ozon noch viel bedeutender[1]). Wie schon von Weigert bei der Ozonzersetzung gezeigt wurde, gleichen sich aber diese Unterschiede durch das Herabsinken des dichteren Ozons aus dem oberen Teil des Gefässes schnell aus. Bei den niedrigen Wasserstoffkonzentrationen findet im unteren Teil des Rohres jedoch auch eine Verarmung an spezifisch leichtem Wasserstoff statt. Es stellen sich also im Verlauf der Bestrahlung sehr inhomogene Zustände ein, welche die Versuche bei geringen Wasserstoffpartialdrucken schlecht reproduzierbar machen können. Bei hohem Gehalt an Wasserstoff bleibt seine Konzentration im ganzen Rohr während des Versuches praktisch konstant, und der Zusammenschluss der einzelnen Versuche zu einem geschlossenen Kurvenbild ist daher besser. Der Habitus der Abhängigkeit der photochemischen Ozonzersetzung und Wasserbildung von der am Schluss vorhandenen Ozonmenge ist bei allen Versuchen ähnlich.

Einfluss der Ozonmenge auf die photochemische Ozonzersetzung.

Die für die Reaktion I:

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

in zwei Minuten verbrauchte Ozonmenge (obere Kurven) nimmt annähernd proportional der Ozonkonzentration zu. Erst bei höheren Ozonmengen krümmen sich die oberen Kurven zur Abszisse hin. Dies ist bei Fig. 13 besonders auffallend. Man kann daher sagen, dass die Ordnung der Ozonzersetzung bei jeweils konstantem Wasserstoffgehalt in bezug auf die Ozonkonzentration anfangs annähernd = 1 ist und bei höheren Ozonwerten etwas fällt:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = \text{const.}} = K_1 (O_3)$$

Wie die Ozonzersetzung bei ganz geringen Ozonkonzentrationen verläuft, ist aus den Diagrammen nicht einwandfrei zu ersehen.

Einfluss der Ozonmenge auf die photochemische Wasserbildung.

Der Verlauf der Wasserbildung nach der Gleichung:

$$O_3 + H_2 = H_2O + O$$

[1]) Diese Erscheinung soll in der folgenden Mitteilung diskutiert werden.

ist durch die unteren Kurven auf S. 214 ausgedrückt. Es ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit dieses Vorganges viel weniger von der Ozonmenge abhängt als die Ozonzersetzung. Die in zwei Minuten verschwundene Wasserstoffmenge nimmt mit zunehmender Ozonmenge erst langsam zu, um dann annähernd konstant zu bleiben. Unter diesen Grenzbedingungen ist die Reaktionsordnung der Wasserbildung bezogen auf die Ozonkonzentration = 0:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{gross.}}} = K_2$$

Wie der Vorgang bei niedrigen Ozonkonzentrationen verläuft, geht am besten aus dem Diagramm Fig. 15 hervor. In dieser Versuchsserie waren ca. 150 ccm Wasserstoff vorhanden. Der mit der Abszissenachse parallele Teil der Kurve ist hier noch nicht erreicht. Dagegen krümmt sich die Kurve scharf zum Nullpunkt des Koordinatensystems herunter, und es geht daraus hervor, dass die Wasserbildung bei kleinen Ozonkonzentrationen diesen proportional verläuft, so dass die oben aufgestellte Formel folgende Gestalt erhält:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{klein.}}} = K_2 (O_3)$$

Bei den Werten für b unterhalb 1.3 ccm ist die gesamte zerfallene Ozonmenge und die zur Wasserbildung verbrauchte praktisch identisch, (Spalte 15 der Tabelle 8 und 10) d. h. bei einem ca. hundertfachen Wasserstoffüberschuss über die Menge, welche für die Reaktion

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

nötig ist, findet der photochemische Vorgang nur nach diesem Schema statt. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei kleineren Wasserstoffpartialdrucken bei einem ähnlichen Mengenverhältnis zwischen Wasserstoff und Ozon der Vorgang nur nach der obigen Gleichung verläuft.

c) Einfluss der Wasserstoffmenge auf den chemischen Verlauf der beiden Reaktionen.

Von besonderem Interesse ist es, die Abhängigkeit der beiden photochemischen Reaktionen von der Wasserstoffkonzentration festzustellen. Um diese Beziehungen zu überblicken, sind nachstehend alle Versuchsreihen in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Für die verschiedenen Wasserkonzentrationen sind die den Ozonmengen b = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ccm entsprechenden Werte nach den mittleren Kurven der Fig. 11 bis 15 mit der jeweiligen Streuungsbreite (±) eingetragen.

Tabelle 12.

Die Werte von dO I bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoffkonzentrationen.

b	$H_2 =$ 92.5 %	$H_2 =$ 66·6 %	$H_2 =$ 50 %	$H_2 =$ 33·3 %	$H_2 =$ 25·0 %	$H_2 =$ 15·4 %	$H_2 =$ 8·7 %	$H_2 =$ 0·0 % [1]
1	0	0·1 $\pm$ 0·1	—	0·3 $\pm$ 0·1	0·4 $\pm$ 0·2	0·2 $\pm$ 0·1	0·3 $\pm$ 0·1	0·04
3		0·1	—	0·9 $\pm$ 0·2	1·2 $\pm$ 0·4	0·8 $\pm$ 0·5	0·9 $\pm$ 0·2	0·14
5			1·5 [2]	1·7 $\pm$ 0·2	1·8 $\pm$ 0·4	1·4 $\pm$ 0·6	1·5 $\pm$ 0·3	0·24
7			—	2·3 $\pm$ 0·2	2·3 $\pm$ 0·4	2·2 $\pm$ 0·6	2·2 $\pm$ 0·2	0·34
9			2·8 [3]	3·0 $\pm$ 0·2	2·7 $\pm$ 0·3	2·8 $\pm$ 0·5	2·7 $\pm$ 0.2	0·44
11					2·9 $\pm$ 0·2	3·4 $\pm$ 0·5	3·3 $\pm$ 0·2	0·54
13					3·1 $\pm$ 0·1	3·8 $\pm$ 0·5	3·8 $\pm$ 0·2	0·64

Tabelle 13.

Die Werte von dO_3 II $= dH_2$ bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoffkonzentrationen.

b	$H_2 =$ 92·5 %	$H_2 =$ 66·6 %	$H_2 =$ 50·0 %	$H_2 =$ 33·3 %	$H_2 =$ 25.0 %	$H_2 =$ 15·4 %	$H_2 =$ 8·7 %
1	1·2 [4]	0·5 $\pm$ 0·1	—	0·4 $\pm$ 0·1	0·4 $\pm$ 0·1	0·3 $\pm$ 0·2	0·2 $\pm$ 0·1
3		1·5	—	0·9 $\pm$ 0·1	0·8 $\pm$ 0·1	0·5 $\pm$ 0·3	0·4 $\pm$ 0·2
5			1·4 [2]	1·1 $\pm$ 0·1	1·0 $\pm$ 0·2	0·5 $\pm$ 0·4	0·4 $\pm$ 0·4
7			—	1·2 $\pm$ 0·1	1·0 $\pm$ 0·2	0·6 $\pm$ 0·3	0·5 $\pm$ 0·2
9			1·7 [3]	1·2 $\pm$ 0·1	1·0 $\pm$ 0·2	0·7 $\pm$ 0·3	0·5 $\pm$ 0·2
11					1·0 $\pm$ 0·2	0·7 $\pm$ 0·3	0·5 $\pm$ 0·1
13					1·0 $\pm$ 0·2	0·7 $\pm$ 0·3	0·6 $\pm$ 0·1

Einfluss der Wasserstoffmenge auf die photochemische Ozonzersetzung.

Bei der kritischen Betrachtung dieser Tabellen ergibt sich die Tatsache, dass die reine Ozonzersetzung allerdings schon durch geringen Wasserstoffgehalt des Gasgemisches sehr stark vergrössert wird, dann aber auch bis zu einem Wasserstoffpartialdruck von 66 % annähernd konstant bleibt. Dies geht aus der Betrachtung der Horizontalzeilen deutlich hervor. Bei $b = 7$ ccm ändert sich z. B. der Wert von dO_3 I nur von 2·2 bis 2·3, also um 5 %, wenn man die Wasserstoffkonzentration von 8 % auf 33 %, also um 400 % erhöht. Die Ozonzersetzung hängt, wie bereits ausgeführt wurde, wesentlich von der Ozonkonzentration ab, mit der sie fast in allen Versuchsreihen annähernd proportional ansteigt.

[1] Die Zahlen der letzten Spalte von Tabelle 12 ($H_2 = 0$ %) sind aus den interpolierten Werten der Tabelle 9 berechnet (dO_3 I $= 2dv$).

[2] Für $b = 5·39$.

[3] Für $b = 8·64$.

[4] Für $b = 0·84$.

Wir können also in der Reaktionsgleichung auf S. 216 die Beschränkung $H_2 =$ const. für einen Wasserstoffgehalt zwischen 8% und 66% fortfallen lassen, so dass die Gleichung praktisch gilt:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right] = K(O_3).$$

Wir sehen hier also die indirekte starke Beschleunigung einer photochemischen Reaktion der O_3-Zersetzung, durch den gleichzeitigen Verlauf einer anderen Lichtreaktion, der Wasserbildung. Eine Erklärung für die hier zum ersten Male festgestellte Tatsache, dass zwei gleichzeitig sich abspielende photochemische Prozesse in ihrem Effekt nicht gleich der Summe der Einzelreaktionen sind, soll in der folgenden Mitteilung gegeben werden.

Einfluss der Wasserstoffmenge auf die photochemische Wasserbildung.

Die Wasserbildung zeigt die auf S. 216ff. erwähnte Abhängigkeit von der Ozonmenge. Der Grenzwert, dem die Bildungsgeschwindigkeit sich bei konstantem Wasserstoffgehalt nähert, liegt umso höher, je grösser der Wasserstoffpartialdruck ist. Die Abhängigkeit ist auch hier annähernd proportional.

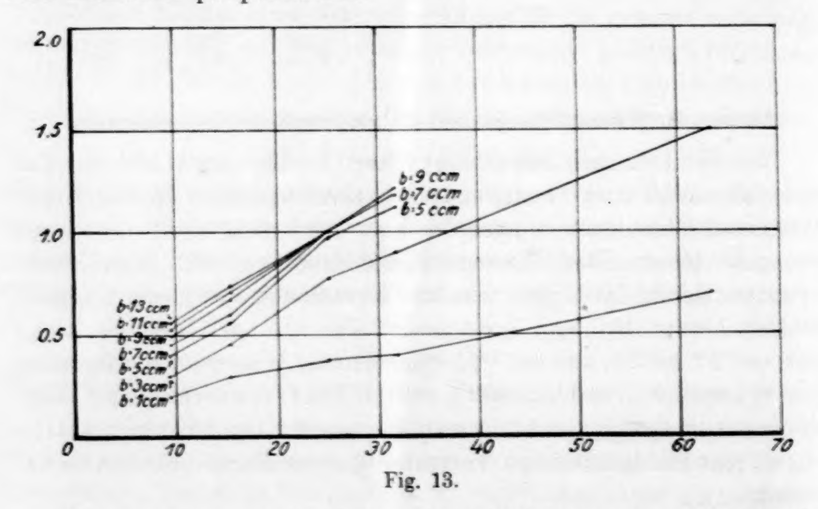


Fig. 13.

Wie aus der vorstehenden Figur 16 ersichtlich ist, die nach Tabelle 12 die Abhängigkeit der während eines Versuches gebildeten Wassermenge von der Wasserstoffkonzentration darstellt (Abszisse = % H_2, Ordinate = dH_2), ist der Verlauf der Kurven für verschiedene Ozonmengen annährernd gradlinig. Die Kurven weisen nach dem Nullpunkt des Ko-

ordinatensystems, so dass man hier eine annähernd monomolekulare Reaktion in bezug auf Wasserstoff vor sich hat:

$$\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{O_3 = \text{const.}} = K_3 (H_2)$$

Da ausserdem nach S. 216 bei kleinen O_3-Mengen die Wasserbildung auch diesen proportional ist, kann man unter diesen Bedingungen für die Wasserbildung die Reaktionsgleichung aufstellen:

$$\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{O_3 = \text{klein}} = K_4 (H_2)(O_3).$$

Einzelresultate.

a) Temperatureinfluss.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde bei den Versuchen Nr. 71 und 72 (Tabelle 6) das Bestrahlungsgefäss mit Eis gekühlt. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die entsprechenden Versuche Nr. 65 und 20, die bei Zimmertemperatur ausgeführt waren, eingetragen.

Tabelle 14.

Nr.	p_{O_3}	t	dO_{3I}	$dO_{3II} = dH_2$
71	3·64	0·9°	1·20	0·60
65	3·73	20·0	1·70	0·90
72	6·00	1·1	2·03	0·44
20	6·17	18·2	2·75	0·95

In beiden Fällen sind die photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefer Temperatur kleiner als bei Zimmertemperatur; doch diese Versuche sind nicht ganz einwandfrei, da sich bei dem kleinen Dampfdruck des Wassers die Quarzplatte durch Tröpfchenbeschlag trüben konnte.

b) Dunkelversuch.

Der Versuch Nr. 39 (Tabelle 5) zeigt, dass im Dunkeln eine nennenswerte Veränderung des Gasgemisches im Zeitraum der Versuchsdauer von etwa einer Stunde nicht vor sich geht. Die Manometerablesung zeigt eine Kontraktion von 0·02 ccm an, während die Analyse des Ozongehaltes sogar eine Zunahme um 0·25 ccm angibt. Diese geringfügigen Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehler.

c) Einfluss geringer Wasserstoffmengen.

Endlich sei noch kurz auf die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Versuche eingegangen. Die Versuche Nr. 55 und 46 sind

ohne Wasserstoffbeimengung ausgeführt und bestätigen die Beobachtung[1]), dass die reine Ozonzersetzung sehr langsam verläuft. Es sind in Versuch Nr. 55 nur 0·4 ccm Ozon zerfallen, was auch der registrierten Dilatation von 0·2 ccm entspricht. Dass bei dem anderen der beiden Versuche zwar die manometrisch festgestellte Dilatation der Grössenordnung nach mit dem ersten Versuch übereinstimmt, während die Analyse wiederum eine Ozonzunahme um 0·4 ccm vortäuscht, ist ein Zeichen dafür, wie leicht bei derartigen Versuchen Fehler photochemischer oder analytischer Natur auftreten und in welche Grössenordnung sie fallen können.

Versuch Nr. 57 ist mit einer Wasserstoffkonzentration von 2·4 % angestellt worden. Da bei so geringen Wasserstoffmengen die Wasserbestimmungen ungenau wurden, so wurde von weiteren Versuchen abgesehen. Der eine ausgeführte Versuch hatte jedoch das qualitative Ergebnis, dass die geringe Wasserstoffbeimengung offenbar bereits genügt, um ein merkliches Anwachsen der Werte von dv, dO_3 und dH_2 gegenüber den Zahlen von Versuch 55 (Tabelle 1) zu bewirken.

Schluss.

Die „Ordnung“ einer chemischen Reaktion soll möglichst streng durch eine einfache Formel eine vollkommene Darstellung des quantitativen Verlaufs einer Reaktion geben. Bei photochemischen Reaktionen kann aber eine Ordnung nur bei Berücksichtigung bestimmter Grenzbedingungen angegeben werden, da wiederholt gefunden wurde, dass dieselbe Reaktion unter verschiedenen Bedingungen auch nach verschiedenen Ordnungen verläuft.

Wenn wir die im Laufe der obigen Betrachtungen aufgestellten kinetischen Formeln überblicken, so sehen wir, dass innerhalb eines Spielraumes der Wasserstoffkonzentration von 8 % bis 66 % die Ozonzersetzung proportional der Ozonmenge und unabhängig von der Wasserstoffkonzentration verläuft:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = 8\,\%\text{ bis }66\,\%} = K_1\,(O_3) \qquad (1)$$

und die Wasserbildung bei höheren Ozonkonzentrationen annähernd proportional der Wasserstoffkonzentration und unabhängig von der Ozonmenge:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = 8\,\%\text{ bis }66\,\% \\ O_3 = \text{gross}}} = K_2\,(H)_2\,, \qquad (2)$$

[1]) Weigert, loc. cit.

bei niedrigeren Ozonkonzentrationen dagegen proportional der Ozon- und Wasserstoffkonzentration:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = 8\% \text{ bis } 66\% \\ O_3 = \text{klein}}} = K_3 (O_3)(H_2)^{1)}. \tag{3}$$

Wird die Reaktion aber nicht bei variierender, sondern bei konstanter Wasserstoffkonzentration betrachtet, so kann die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration in Fortfall kommen und die Gleichungen gelten dann:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = \text{konst.}} = K_1 (O_3), \tag{1'}$$

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{konst.} \\ O_3 = \text{gross}}} = K_2, \tag{2'}$$

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{konst.} \\ O_3 = \text{klein}}} = K_3 (O_3). \tag{3'}$$

Bei der genaueren Besprechung der Kinetik der beiden gleichzeitig stattfindenden photochemischen Reaktionen ist nur auf die Grenzfälle eingegangen worden. Es wurde besonders vermieden, irgendeine gebrochene Reaktionsordnungsformel einzuführen, die zwar eine brauchbare Darstellung der Versuchsergebnisse geben könnte, vom Standpunkt der photochemischen Kinetik aber haltlos wäre. Die beiden Vorgänge verlaufen nicht unabhängig voneinander und ihre gegenseitige Beeinflussung geht besonders aus der grossen Veränderlichkeit der reinen Ozonzersetzung durch Wasserstoffzusatz hervor.

Zusammenfassung.

1. Der katalytische Einfluss ultravioletter Strahlen auf die gleichzeitig stattfindende Ozonzersetzung und Wasserbildung in Gemischen von Ozon und Wasserstoff wurde einer quantitativen Untersuchung unterzogen.

2. Es wurde eine Versuchsanordnung beschrieben, die erlaubte, Gemische von Wasserstoff und ozonisiertem Sauerstoff in variablen Verhältnissen den ultravioletten Strahlen einer Quecksilberquarzlampe auszusetzen. Die Strahlung hatte eine so lange Gasschicht zu passieren, dass auch dei geringen Ozonkonzentrationen alles wirksame Licht absorbiert wurde.

3. Durch Messung der Volumveränderung des belichteten Gasgemisches und durch chemische Analyse desselben vor und nach der Be-

[1]) Abhängigkeit von H_2 nicht experimentell bestätigt.

strahlung konnte der jeweilige Anteil der Wasserbildung und der Ozonzersetzung an dem photochemischen Gesamtvorgang ermittelt werden.

4. Es konnte festgestellt werden, dass im Dunkeln innerhalb einer Stunde keine merkliche Reaktion zwischen Wasserstoff und Ozon stattfindet. Bei Bestrahlung laufen die beiden Vorgänge:

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad \text{(I)}$$

und

$$H_2 + O_3 = H_2O + O_2 \qquad \text{(II)}$$

gleichzeitig ab. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht beobachtet werden.

5. Aus der graphischen Betrachtung der Volumveränderung bei der Bestrahlung des Gefässinhaltes geht qualitativ hervor, dass bei grossem Wasserstoffüberschuss die mit Kontraktion verbundene Wasserbildung [Gleichung (II)] überwiegt, während bei grösseren Ozonmengen die mit Dilatation verbundene Ozonzersetzung [Gleichung (I)] in den Vordergrund tritt. Beim Übergangspunkt zerfallen von je drei Ozonmolekülen zwei nach Gleichung (I) und eines nach Gleichung (II).

6. Der photochemische Ozonzerfall ist bei Abwesenheit von Wasserstoff ein relativ langsamer Vorgang. Er wird bereits durch geringe Wasserstoffzusätze stark beschleunigt, verläuft dann aber innerhalb eines grossen Ozonintervalls proportional der Ozonkonzentration und von 8% Wasserstoff an unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Aus den Abweichungen der Kurven von einer Geraden im Anfang und am Ende ergibt sich, dass die „Ordnung" der Ozonzersetzung bei Versuchen mit grossem Wasserstoffüberschuss grösser als eins, bei grösseren Ozonmengen dagegen kleiner als eins ist.

7. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass man den Effekt zweier gleichzeitig verlaufender photochemischer Reaktionen nicht als die Summe der Effekte der Einzelvorgänge darstellen kann.

8. Die photochemische Wasserbildung verläuft bei geringerer Ozonkonzentration proportional dieser, nähert sich aber bei höheren Ozonkonzentrationen einem Grenzwert, der umso höher liegt, je grösser der Wasserstoffpartialdruck ist. Bei konstanter Ozonkonzentration ist die Wasserbildung annähernd proportional der Wasserstoffkonzentration.

9. Bei einem etwa hundertfachen Wasserstoffüberschuss über die Menge, welche zur Wasserbildung nach Gleichung (II) nötig ist, findet die Reaktion praktisch nur in dieser Richtung statt.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Störungen photochemischer Gasreaktionen.

Von

Fritz Weigert.

(Eingegangen am 20. 4. 15.)

In der reinen physikalischen Chemie und bei der wissenschaftlichen Untersuchung von Lichtreaktionen ist es gebräuchlich, die einfachen grundlegenden Gesetzmässigkeiten an Vorgängen in Gasen zu studieren. Vom theoretischen Standpunkt ist die Kinetik und Statik der Gasreaktionen besonders einfach zu behandeln, und besonders bei den Gleichgewichtsverhältnissen der vielen durchuntersuchten Fälle hat sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasräumen jedoch zeigten häufig andere Werte als die, welche nach dem Massenwirkungsgesetz für homogene Reaktionen zu erwarten waren, und es ist das besondere Verdienst Bodensteins, diese Störungen durch die Mitwirkung der Gefässwände zu deuten. Wenn aber eine chemische Reaktion wirklich in der Gasmasse selbst und nicht an der Oberfläche der Gefässwände stattfand, konnte das Guldberg-Waagesche Gesetz immer bestätigt werden. Man hat von diesem Gesichtspunkt aus „Volum"- und „Oberflächen"-Reaktionen unterschieden, von denen die ersten im wesentlichen normal verlaufen.

Die photochemischen Gasreaktionen sind nun in allen Fällen typische Volumreaktionen, denn der Vorgang findet nur unter Mitwirkung derjenigen Bestandteile des Systemes statt, welche die Strahlung absorbieren, und diese befinden sich natürlich immer innerhalb des Gefässes, so dass den Gefässwänden nur indirekt ein optischer Effekt zugeschrieben werden kann. Trotzdem ist der Ablauf einer photochemischen Gasreaktion, besonders wenn es sich um katalytische Lichtreaktionen handelt, weder im Einklang mit der gewöhnlichen chemischen Kinetik noch mit den theoretischen Konsequenzen des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes[1]), dessen Gültigkeit ja nur auf ideale[2]) photochemische Prozesse beschränkt ist.

---

[1]) Vgl. hierzu: Einstein, Ann. d. Phys. [4] **37**, 832 (1912); Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913); **87**, 93 (1914); Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 78 (1914); Henri, Journ. de Phys., April 1913.

[2]) F. Weigert, Ideale und reale photochemische Prozesse. Die Naturwiss. **2**, 898 (1914).

Eine Gasreaktion, welche unter guter Durchmischung abläuft, ist bei konstanter Temperatur stets chemisch homogen. Zu gleicher Zeit befinden sich alle Teile des Systems in demselben Zustand, und der ideale Verlauf kann tatsächlich realisiert werden. Ein photochemisch reagierendes Gassystem ist dagegen naturgemäss durch die Absorption der gerichteten Strahlung durchaus inhomogen, und diese Tatsache kann Störungen zur Folge haben, welche zuerst vollkommen erkannt sein müssen, bevor der Fall theoretisch verwertet werden kann. Hieraus folgt, dass eine photochemische Gasreaktion chemisch umso homogener und normaler verläuft, je schwächer der Lichtabfall in dem System ist (geringe Schichtdicke, kleine Konzentration, kleine Absorptionskonstante, schwache Belichtung) und je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, und dass sie mit zunehmender Geschwindigkeit immer inhomogener und anomaler sein wird. Die experimentellen Schwierigkeiten wachsen aber bei der einwandfreien Untersuchung einer langsamen katalytischen Lichtreaktion ausserordentlich. Für die arbeitspeichernden Reaktionen liegen die Verhältnisse im Gassystem etwas günstiger, aber auch hier ist die leichte Beweglichkeit der Gasmoleküle die Ursache für Abweichungen, welche in der allgemein beobachteten Tatsache der schlechten Reproduzierbarkeit quantitativer photochemischer Resultate zum Ausdruck kommt.

Die in der vorangehenden Abhandlung[1]) mitgeteilten Ergebnisse der photochemischen Zersetzung des Ozons bei Gegenwart von Wasserstoff, der gleichzeitig zu Wasser oxydiert wird, sind weitere Beispiele dafür, wie die sicher sehr einfachen photochemischen Gesetze durch sekundäre Effekte verschleiert werden. Auf die Widersprüche, welche gerade die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht bei ihrer quantitativen Verfolgung hervorgerufen hat, wurde schon früher hingewiesen[2]), und auch die kürzlich erschienene Mitteilung Warburgs[3]) über die Ozonzersetzung in optisch besonders reinen Verhältnissen zeigt deutlich, dass die Frage noch nicht vollständig gelöst ist. Warburg findet, dass nur bei ganz geringen Ozonkonzentrationen die erwartete Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes zu beobachten ist, während bei grösseren Ozonmengen der Verlauf durch sekundäre Erscheinungen ein anderer wurde. Auf diese Arbeit soll später noch einmal zurückgegriffen werden.

Unter den Versuchsresultaten bei der gleichzeitigen Ozonzersetzung

---

[1]) F. Weigert u. H. Böhm, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 189 (1915). Auf diese Arbeit sei später nur durch das Zeichen W. u. B. verwiesen.

[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 78 (1912).

[3]) Berl. Akad. Ber. 1913, S. 651.

und Wasserbildung ist vom photochemischen Standpunkt besonders auffällig die starke Beschleunigung der ersten Reaktion durch geringen Wasserstoffzusatz[1]) und die Konstanz derselben, wenn die Wasserstoffmenge weiter stark zunimmt. Weiter ist der Verlauf der photochemischen Wasserbildung aus O_3 und H_2 merkwürdig[2]). Die mit zunehmender O_3-Konzentration wachsende und einem konstanten Grenzwert zustrebende Reaktionsgeschwindigkeit erinnert bei ihrer graphischen Darstellung in den Fig. 11—14[3]) äusserlich an eine Absorptionskurve, was im Zusammenhang mit der Tatsache stehen könnte, dass unter den beiden Bestandteilen des reagierenden Systems Ozon der lichtempfindliche und lichtabsorbierende ist. Über den Einfluss des lichtunempfindlichen Wasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber nach den Erfahrungen bei anderen lichtempfindlichen Reaktionen nichts vorauszusagen [vgl. die quantitativen Untersuchungen der Reaktionen: Ozon-Chlor (Weigert)[4]), Chinin-Chromsäure (Luther-Forbes)[5]), Chinin-Sauerstoff (Weigert)[6]), Uransalze-Oxalsäure (Bruner und Kozak)[7]) u. a. m.[8])] Die Versuche zeigen nun, dass bei allen Ozonkonzentrationen die Wasserbildung ungefähr proportional dem Wasserstoffzusatz beschleunigt wird, so dass die Kurven bei konstantem H_2-Partialdruck alle die gleiche Form haben[9]).

Von den beiden nebeneinander verlaufenden Prozessen ist nach den Versuchsergebnissen die Wasserbildung die bevorzugte, da sie immer, auch bei kleinen H_2-Partialdrucken und O_3-Überschuss stattfindet, während die Ozonzersetzung bei grossem H_2-Überschuss ausbleibt. Wenn man sich nun im Sinne der früher von mir vorgeschlagenen Anschauungen vorstellt[10]), dass primär durch die Absorption des ultravioletten Lichtes im Ozon ein Ozonkatalysator entsteht, so ist dessen Schicksal bei der reinen Ozonzersetzung ein anderes als bei der gleichzeitigen Wasserbildung. Während er im ersten Fall eine begrenzte Lebensdauer hat, wird er im zweiten Fall durch den Wasserstoff sofort vernichtet. Es kommt also garnicht, oder nur in geringem Masse zu einer Ozonzer-

[1]) W. u. B., S. 217.
[2]) W. u. B., S. 217.
[3]) W. u. B., S. 214.
[4]) F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 591 (1908).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 770 (1899).
[6]) Nernst-Festschrift, S. 464, Halle (1912).
[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 354 (1911).
[8]) J. Bolin, Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 490 (1914).
[9]) W. u. B., S. 214.
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 98 (1912).

setzung durch Einwirkung des Katalysators auf frische Ozonmoleküle, und die Wasserbildung ist ein Mass für die Nachlieferung des Ozonkatalysators durch die Strahlung.

Dieser primäre photochemische Teilvorgang ist aber ein arbeitsspeichernder und es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Polymerisation des Anthracens[1]). Die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes, hier des Ozonkatalysators, nimmt mit der Konzentration des lichtempfindlichen Reaktionsteilnehmers (Ozon) langsamer zu als die optische Absorption. Ausserdem ist auf Grund der früheren thermodynamischen Überlegungen[2]) die Nachbildung um so schneller, je geringer die Konzentration des Ozonkatalysators bei konstanten Bestrahlungsbedingungen ist, d. h. je schneller er durch den Wasserstoff vernichtet wird. Der Wasserstoff spielt also hier die Rolle eines Depolarisators, und auf Grund dieser Annahme ist die Beschleunigung der Wasserbildung bei Vergrösserung der Wasserstoffkonzentration zwanglos zu deuten.

Die photochemische Ozonzersetzung, der gleichzeitig stattfindende Prozess, kann nicht denselben Mechanismus haben wie bei Abwesenheit von Wasserstoff, da der Ozonkatalysator nicht mehr zur Ozonzersetzung zur Verfügung steht. Wie nun auf Grund der experimentellen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung gezeigt werden kann, ist die Ozonzersetzung in diesem Fall gar kein photochemischer Vorgang mehr, sondern ein thermischer.

Hierzu sei auf den Versuch 59, Tabelle 7, hingewiesen, der auf S. 201 mit allen Daten beschrieben und in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Die starke Dilatation im Beginn der Bestrahlung, welcher eine fast ebenso starke Kontraktion nach dem Verdunkeln entspricht, wurde schon früher auf eine Erwärmung der Gasmasse durch die Reaktionswärme zurückgeführt. Es soll hier an diesem speziellen Beispiel durchgerechnet werden, wie gross diese Erwärmung ist.

In den ersten 15 Sekunden nahm der Druck in dem Bestrahlungsgefäss um 1·31 cm H_2SO_4 zu, was einer Volumvergrösserung um 0·526 ccm entspricht. Durch die Ozonzersetzung und Wasserbildung fand innerhalb zwei Minuten eine Dilatation von dv (0°) = 0·172 ccm statt, was bei 20° und in 15″ bei Annahme gleich bleibender Reaktionsgeschwindigkeit 0·023 ccm entspricht, so dass durch die Erwär-

[1]) R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, **297**; **53**, 385 (1905); F. Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 850 (1909).

[2]) A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, **454** (1908); Weigert, ebenda **63**, 458 (1908); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, **850** (1909).

mung allein eine Dilatation von 0·5 ccm bewirkt wurde. Dies würde einer gleichmässigen Temperaturerhöhung des 225 ccm fassenden Bestrahlungsgefässes um 0·65° entsprechen. Beim Verdunkeln kühlt sich das Gasgemisch um 0·48° ab. Wenn keine Ableitung der Wärme an die Gefässwände und das Kühlwasser stattfindet, sind 0·044 kal. nötig, um das Gemisch von 35·3 % H_2, 5·7 % O_3 und 59 % O_2 um 0·65° zu erwärmen. Nun berechnet sich aber aus der Wärmetönung der beiden Reaktionen:

$$O_3 = 1·5\,O_2 + 34100 \text{ kal.},$$

$$H_2 + O_3 = H_2O + O_2 + 102200 \text{ kal.},$$

dass in 15″, während derer 0·314 ccm O_3 nach der ersten und 0·136 ccm H_2 nach der zweiten Reaktion reagiert, 0·48 + 0·62 = 1·10 kal. entwickelt werden. Daneben sind 0·005 kal., die nach der früheren Schätzung[1]) thermisch aus der Strahlung absorbiert werden, zu vernachlässigen. Durch diese Wärmezufuhr, die durch die sehr beträchtliche Wärmeableitung an die Gefässwände und das Kühlwasser teilweise kompensiert wird, wird stationär eine mittlere Temperaturerhöhung von ca. 0·55° über die Umgebung aufrecht erhalten.

Die Wärmeproduktion findet aber nur in dem Teil der Gasmasse statt, in dem die wirksamen Lichtstrahlen absorbiert werden. In diesem Teil ist die Temperaturerhöhung sehr viel stärker und in dem übrigen für die ultraviolette Strahlung dunklen Teil des Gasraumes ist die Temperatur praktisch gleich der der Umgebung. Unter Verwendung der Beobachtungen von F. Krüger[2]) über den Extinktionskoeffizienten des Ozons für $\lambda = 254\ \mu\mu$ berechnet sich die Schichtdicke d, innerhalb welcher die Strahlung bei der O_3-Konzentration P auf den zehnten Teil geschwächt wird, nach der Gleichung:

$$d = \frac{0·59}{P} \text{ cm.}$$

In dem hier diskutierten Versuch ist die Ozonkonzentration im Anfang = 5·9 %, die Absorption ist also innerhalb 1 mm praktisch vollständig. Wenn wir von den kapillaren Gaszuleitungsröhren absehen, ist das ganze Bestrahlungsgefäss als ein Zylinder von 43 cm Länge zu betrachten, und nur in einer dünnen Schicht findet die Erwärmung statt. Die Temperatur dieser Schicht beträgt im extremsten Fall ca. 240°. In Wahrheit wird man mit einer Temperaturerhöhung von ca. 100° rechnen können.

Diese Temperaturerhöhung wird nun durch die primär angenom-

[1]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 103 (1912).
[2]) Nernst-Festschrift, S. 240, Halle 1912.

mene Wasserbildung aus Ozon und Wasserstoff hervorgebracht, und in der warmen Gasschicht findet rein thermisch eine vollständige Zerstörung des Ozons statt. Die Strahlung dringt dann tiefer in die Gasschicht ein und zerstört die nächste Schicht Ozon usf. Bei kurzen Belichtungszeiten, wie sie in der vorangehenden Mitteilung immer eingehalten waren, wird der untere Teil des Bestrahlungsgefässes auf diesem indirekten Wege von Ozon befreit. Wenn genügend Wasserstoff zugegen ist, um bei einer bestimmten Ozonkonzentration die zur vollständigen Zerstörung des Ozons ausreichende Temperatursteigerung hervorzurufen, findet bei weiterer Wasserstoffvermehrung keine weitere Beschleunigung der Ozonzersetzung statt. Dies ist unter den betrachteten Versuchsbedingungen bei ca. 8 % H_2 der Fall. Da wir ausserdem gesehen haben, dass die Wasserbildung einen Grenzwert erreicht, so sind diese Bedingungen auch schon bei kleineren Ozonkonzentrationen als der in dem speziellen Versuch betrachteten erfüllt. Die in jeder Schicht zerstörte Ozonmenge ist dann natürlich proportional der Konzentration. Wir können uns den Effekt ähnlich vorstellen, als wenn in das mit einem Ozongasgemisch gefüllte Rohr von unten langsam ein erhitzter flacher Kolben hineingeschoben wird.

Schon bei der Aufzählung der Ergebnisse der vorigen Untersuchung wurde davon Abstand genommen, formal den allgemeinen Verlauf der beiden Reaktionen darzustellen. Es wurden vielmehr nur eine Reihe von Grenzfällen formuliert, denen sich der Reaktionsverlauf unter bestimmten Bedingungen nähert. Auch jetzt, nachdem wir uns eine Vorstellung von den Ursachen gemacht haben[1]), ist es nicht möglich, eine allgemeine Formel aufzustellen, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun. Es findet natürlich stets eine recht bedeutende Wärmeabgabe an die Gefässwände und andere Gasschichten statt, und auch die betrachtete warme Schicht ist nie scharf, sondern durch die Abnahme der Strahlungsintensität nach oben, durch Wärmeleitung und Konvektionsströme verschwommen. Hierdurch ist auch die unvollkommene Reproduzierbarkeit der Versuche besonders begründet.

Man muss die Ozonzersetzung in Gegenwart von Wasserstoff als eine im höchsten Grade gestörte photochemische Gasreaktion ansehen, und es wäre ohne Kenntnis anderer einfacher verlaufender Vorgänge

---

[1]) Eine Konsequenz soll demnächst experimentell untersucht werden. Es ist dies die Abhängigkeit der beiden Ozonreaktionen von der Lichtintensität, deren Prüfung die bisher verwendete Versuchsanordnung nicht zuliess. Der hier vorgeschlagene Erklärungsversuch verlangt, dass die Ozonzersetzung von einer bestimmten Lichtintensität an ansteigend nicht weiter von ihr beeinflusst wird.

unmöglich, sie zur Erkenntnis photochemischer Gesetzmässigkeiten zu verwenden. Äusserlich erscheint die monomolekulare Ozonzersetzung bei Gegenwart von H_2 als eine einfache Beschleunigung desselben Vorgangs ohne den Zusatz, und ich habe mich auch nur deshalb zu der Annahme entschlossen, dass in beiden Fällen vollständig verschiedene Vorgänge vorliegen, weil die bisherigen Ergebnisse der photochemischen Ozonzersetzungen bei der Erklärung unserer Versuche im Stich liessen[1]).

---

[1]) Folgende Erfahrungstatsachen könnten, wenigstens qualitativ, zur Erklärung herangezogen werden:

Das Gas wird bei der Wasserbildung feucht, und diese Tatsache könnte eine Beschleunigung der O_3-Zersetzung bewirken. Aus der erwähnten Mitteilung Warburgs[1]) geht jedoch hervor, dass dieser Effekt nicht sehr gross ist, da die spezifische Desozonisierung bei nahezu gleicher Anfangskonzentration des Ozons in einem trockenen Gemisch mit Sauerstoff $= 1{\cdot}48 \,.\, 10^{-5}$ ist $[(O_3) = 2{\cdot}92\,\%]$, in einem feuchten Gemisch dagegen $2{\cdot}89 \,.\, 10^{-5}$ $[(O_3) = 2{\cdot}77\,\%]$. In meinen Versuchen mit Herrn Böhm vergrösserte sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf fast das Zehnfache.

Eine andere Erklärung versuchte Bodenstein[2]) für diese Erscheinung zu geben, auf welche schon in einer kurzen Mitteilung[3]) hingewiesen wurde. Aus der Bodensteinschen Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten folgt, dass bei den sekundären Lichtreaktionen der Sauerstoff als Verzögerer auftritt, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Sauerstoffkonzentration ist. In einem Gemisch mit Wasserstoff ist natürlich der O_2 in geringerer Konzentration vorhanden als in einem reinen O_2—O_3-Gemisch, und die Geschwindigkeit der sekundären Ozonzersetzung müsste daher wachsen. Es wurde jedoch schon bei einem H_2-Gehalt von nur 8 % und einem nur geringfügig verkleinerten O_2-Druck der Grenzwert der Desozonisierungsgeschwindigkeit erreicht. Auch diese Vorstellungen können daher nicht die beobachteten Effekte erklären.

Man könnte auch an eine ähnliche Erklärungsmöglichkeit denken, wie sie von mir herangezogen wurde, um die starke Beschleunigung der Ozonzersetzung zu deuten[4]), welche Fräulein von Bahr in verdünnten Gasen beobachtet hat[5]). Es wurde auf Grund der Hypothese der Reaktionskerne angenommen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Ozons zu den katalytisch wirkenden Teilchen in verdünnteren Gasgemischen grösser ist als bei hohem Gesamtdruck. Ein ähnlicher Einfluss auf die Diffusion kann auch durch die Gegenwart von Wasserstoff ausgeübt werden. Doch auch durch diese Annahmen wäre weder die Grösse des Effekts noch die Unabhängigkeit der Ozonzersetzung von der Wasserstoffkonzentration oberhalb eines bestimmten Wertes zu verstehen.

Auch die gleichzeitige Wirkung dieser drei Ursachen genügt nicht zur Erklärung der Grösse des beobachteten Effekts.

---

[1]) Loc. cit. Tabelle I u. IV.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 358 (1913).

[3]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 90 (1914).

[4]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 99 (1912).

[5]) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. [4] **33**, 589 (1910).

Die Vorstellung gleichzeitig stattfindender photochemischer und thermischer Reaktionen führt zu einigen wichtigen Konsequenzen, die sich experimentell prüfen lassen. So ist bei relativ schnell verlaufenden photochemischen Gasreaktionen ein Einfluss der Gefässform und der Strahlungsbedingungen vorauszusehen, der nicht nur optisch durch die Menge des absorbierten Lichtes zu deuten ist. Die Diffusion und Konvektion, sowie die mehr oder weniger günstigen Bedingungen der Wärmeableitung sind massgebend für den quantitativen Gesamtverlauf der photochemischen Reaktion. Dies ist vielleicht der Grund für die häufig widersprechenden Resultate bei der Untersuchung desselben photochemischen Vorgangs. Auch ein scheinbar besonders einfacher quantitativer Verlauf kann bei einer schnell vor sich gehenden photochemischen Gasreaktion durch gegenseitige Kompensation verschiedener Störungsursachen hervorgerufen werden.

Die Störungen von photochemischen Gasreaktionen sind wahrscheinlich viel häufiger, als allgemein angenommen wird, und eine Revision der Resultate früherer Untersuchungen wird zu neuen photokinetischen Formulierungen führen. Wie schon im Anfang erwähnt wurde, sind sie durch einen zu schnellen Verlauf des Prozesses bedingt, wodurch die Gasmasse chemisch inhomogen wird. Bei einfachen Versuchsgefässen lässt sich nachträglich wenigstens die Richtung feststellen, in welcher die Störung den normalen Verlauf verschleiert[1]).

---

[1]) So glaube ich Grund zu der Vermutung zu haben, dass einige Resultate der schönen Untersuchung Warburgs über die Ozonzersetzung (l. c.) in störenden Diffusionserscheinungen ihren Grund hatten.

Herr Warburg hatte die Freundlichkeit, auf meine Anfrage hin die genauen Dimensionen seines Bestrahlungsgefässes auszumessen, und zwar betrug der eigentliche zylindrische Reaktionsraum 5·7 ccm, also ca. $^2/_3$ des ganzen Gefässes, welches mit dem ca. 10 cm langen Gaseintrittsrohr und dem 15·5 cm langen Austrittsrohr einen Inhalt von 8·67 ccm hatte. Es ist nicht anzunehmen, dass die in den ca. 0·4 cm weiten, mehrfach gebogenen Rohrteilen befindlichen 3 ccm des Gasgemisches während der 4 Minuten dauernden Bestrahlung sich vollständig mit dem durch die Reaktion verarmten Anteil im eigentlichen Bestrahlungsgefäss ausgleichen. Die Berechnung der mittleren Ozonkonzentration, welche der Strahlung ausgesetzt war, aus den Anfangs- und Endtitrationen ergibt daher einen zu hohen Wert. Hiermit steht offenbar ein sehr verwickelter Gang der Lichtabsorption in Zusammenhang, und die Berechnung der mittleren Lichtabsorption, die in den Zahlenwert der spezifischen Desozonisierung φ eingeht, kann dadurch beeinflusst werden.

Der Einfluss der Inhomogenität wird sich um so stärker bemerkbar machen, je grösser die Reaktionsgeschwindigkeit ist. In dem S. 650 von Warburg ausführlich mitgeteilten Zahlenbeispiel bei einem Ozon-Heliumgemisch nimmt z. B. die im gesamten Gefäss befindliche Ozonmenge auf die Hälfte ab, was einer viel stärkeren Abnahme im eigentlichen Bestrahlungsraum entspricht, da die Ansatzrohre teilweise

Anhang.

Über sensibilisierte Gasreaktionen.

Die in den vorstehenden Betrachtungen versuchte Zerlegung des Mechanismus mehrerer gleichzeitg verlaufender Reaktionen lässt auch einige Schlüsse auf den Verlauf sensibilisierter Gasreaktionen zu, für die ich vor einer Reihe von Jahren einige Beispiele mitgeteilt habe[1]). Quantitativ wurde bis jetzt nur die einfachste unter ihnen, die Ozonzersetzung, bei Gegenwart von Chlor untersucht. Alle anderen sind erheblich verwickelter, weil bei ihnen mehrere Prozesse gleichzeitig verlaufen. Man kann sich aber schon aus den Ergebnissen der gleichzeitigen Ozonknallgasvereinigung und der Ozonzersetzung ein Bild über ihren quantitativen Verlauf machen, der in weiteren Mitteilungen genauer festgelegt werden soll. Bei der Ozonknallgasvereinigung verschwindet der Ozonkatalysator, und dasselbe gilt von dem Chlorkatalysator bei der Sensibilisation der Wasserstoff-Sauerstoffvereinigung, der SO_3-Bildung aus SO_2 und H_2 und der Ammoniakbildung aus den Komponenten bei Gegenwart vom Chlor im Licht. Damit nun die Reaktionsgeschwindigkeit des sensibilisierten Vorgangs merklich ist, ist es notwendig, dass sie grösser oder wenigstens von der gleichen Grössenordnung ist wie das Verschwinden des Katalysators. Dies ist z. B. der Fall bei dem gleichzeitigen Verlauf der Reaktionen $H_2 + Cl_2$ und $2\,H_2 + O_2$ (sensibilisierte Reaktion), bei $SO_2 + Cl_2$ und $2\,SO_2 + O_2$ (sensibilisierte Reaktion), dagegen nicht bei $H_2 + Cl_2$ und $N_2 + 3H_2$ (sensibilisierte Reaktion, $O_3 + H_2$ und $O_2 + 2\,H_2$ (sensibilisierte Reaktion). So kommt es, dass die eigentliche Knallgasvereinigung nicht durch die Ozonknallgasvereinigung im Licht sensibilisiert wird, worauf auf S. 194 der vorigen Abhandlung hingewiesen wurde. Auch die einfache Ozonzersetzung findet zu langsam

---

als toter Raum wirken. Besonders bei den hohen Ozonkonzentrationen, wo die Konzentration direkt die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst und nicht nur indirekt durch die Veränderung der absorbierten Lichtenergie, muss die unvollkommene Konvektion das Resultat beeinflussen. Dies kann u. a. die Ursache für die von Warburg S. 657 betonte Beobachtung sein, dass in konzentrierteren Ozongemischen die spezifische Desozonisierung mit zunehmender Strahlungsintensität sinkt. Bei gleicher Anfangskonzentration wird nämlich dadurch die mittlere Ozonkonzentration im eigentlichen Bestrahlungsraum bedeutend kleiner sein als bei geringer Helligkeit.

Es wäre möglich, die Beobachtungsresultate von Warburg von diesem hier entwickelten Standpunkt aus kinetisch zu bearbeiten, wenn die Veränderung der Lichtabsorption während des ganzen Bestrahlungsvorgangs und damit auch die Veränderung der Konzentration bekannt wäre.

[1]) Weigert, Ann. d. Physik 24, 243 (1907).

statt, um bei der photochemischen Ozonknallgasvereinigung direkt optisch sensibilisiert zu werden. Erst bei grösserem Ozonüberschuss findet die sekundäre thermische Zersetzung des Gases statt.

Den Fall der Ammoniakbildung haben die Herren Coehn und Prigent[1]) vor einigen Monaten genauer untersucht und dabei gefunden, dass keine Synthese stattfand, wenn Chlor, Brom oder Jod den Komponenten beigemengt und das Gemisch bestrahlt wurde. Dieses Resultat steht im Einklang mit den obigen Überlegungen, dagegen nicht mit meiner diesbezüglichen früheren Beobachtung. Da ich aber den negativen Befund von Coehn und Prigent nach ihrer Versuchsbeschreibung nicht als beweisend anerkennen kann, habe ich meine früheren Versuche wiederholt. Ich hatte die Anordnung damals nicht genauer beschrieben, da die Synthese nur technisches Interesse hatte. Doch erwähnte ich ausdrücklich, dass ich das Ammoniak „an Salzsäure gebunden" nachweisen konnte. Es kann sich bei dem grossen Überschuss von Salzsäure natürlich nur Salmiak bilden, der sich an den Wänden des Bestrahlungsrohrs absetzt, und diesen konnten Coehn und Prigent in ihrer vollkommen zusammengeschmolzenen Apparatur in der Vorlage nicht nachweisen. Man muss daher das eigentliche Bestrahlungsrohr mit Wasser ausspülen und hat die Ammoniakprobe in diesem Spülwasser zu machen.

Über die Versuchsanordnung sei nur gesagt, dass ich nicht reines Chlor zu einem äquivalenten Stickstoff-Wasserstoffgemisch zugegeben habe, sondern, um eine Verarmung des Wasserstoffs bei der reichlichen Salzsäurebildung zu vermeiden, elektrolytisches Chlorknallgas. In der zusammengeschmolzenen und mit Schliffen verbundenen Apparatur wurde der elektrolytische Wasserstoff dem N_2—H_2-Gemisch zugeführt, während das Chlor erst später direkt in das Bestrahlungsrohr eingeleitet werden konnte. Das Chlorknallgas war sehr empfindlich, so dass in einigen Fällen bei der Bestrahlung mit der Quecksilberlampe Explosionen stattfanden. Bei Verwendung von Wolframlampen konnte dies vermieden werden. Nach der Bestrahlung wurde das Reaktionsgefäss abgenommen und mit NH_3-freiem Wasser ausgespült.

Die vier im Jahre 1907 angestellten Versuche waren alle positiv gewesen; meine neuerdings angestellten zahlreichen Versuche hatten nun auch in einigen Fällen ein positives Ergebnis, in anderen durchaus gleichartig durchgeführten konnte ich dagegen kein Ammoniak durch Neslers Reagens nachweisen. Die neuen Ergebnisse zeigen also, dass die Sensibilisierung der Ammoniaksynthese so schwach ist, dass sie mit den bisher verwendeten Methoden nicht sicher nachzuweisen ist.

[1]) Coehn und Prigent, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 275 (1914).

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen (Verlangsamung der Salzsäurebildung durch Zusätze usw.) eine merkliche Sensibilisation noch erreicht werden kann, doch liegen die Verhältnisse durch die Beteiligung des reaktionsträgen Stickstoffes an der Reaktion ganz besonders unglücklich, so dass eine Weiterbearbeitung nicht lohnend erscheint. Technisch kommt die Synthese ja leider nicht in Betracht, und wissenschaftlich hat gerade diese Reaktion, auch bei positivem Nachweis, wohl nicht die Bedeutung, die ihr von Coehn und Prigent zugeschrieben wird. Die beiden Forscher halten es für eine „besonders merkwürdige Tatsache, dass eine Reaktion (die Ammoniaksynthese), die im ultravioletten Licht nicht abläuft, durch Chlor für sichtbares Licht sensibilisiert wird, und zwar in einem Fall, in dem die intermediäre Entstehung eines rasch wieder zerfallenden Zwischenkörpers äusserst unwahrscheinlich ist." Es besteht nun aber kein Zusammenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit einer Reaktion und der Möglichkeit ihrer Sensibilisierung, da in beiden Fällen zwei ganz verschiedene Stoffe: die eigentlich reagierenden Bestandteile und der Sensibilisator in ganz verschiedenen Spektralgebieten die Strahlung absorbieren. Das ist ja gerade das charakteristische einer optischen Sensibilisierung, dass durch die Einführung eines neuen Stoffes mit ganz neuen Absorptionsverhältnissen ein Vorgang in einem anderen Spektralgebiet zum Ablauf angeregt wird, für das er selbst nicht empfindlich ist[1]). Für eine Sensibilisierung, bei der die Entstehung eines rasch wieder zerfallenden Zwischenkörpers unwahrscheinlich ist, ist andererseits die erste von mir beschriebene derartige Reaktion ein gutes Beispiel. Es ist dies die Zersetzung des Kohlenoxychlorids (in einer arbeitleistenden Reaktion) bei Gegenwart von bestrahltem Chlor[2]). Ein Zwischenkörper aus den Komponenten CO, Cl_2 oder $COCl_2$ ist schwer vorstellbar.

Die Resultate bei der gleichzeitigen Ozonknallgasreaktion und Ozonzersetzung zeigen, dass eine merkliche und sicher nachweisbare Sensibilisierung einer Gasreaktion nur dann eintreten kann, wenn der photochemisch gebildete Katalysator nur langsam wieder verschwindet, oder wenn die sensibilisierte Reaktion sehr schnell verläuft. Wenn man die einfache Ozonzersetzung im ultravioletten Licht im Sinne meiner früheren Anschauungen in zwei Reaktionsstadien zerlegt, von denen das erste in der arbeitspeichernden Bildung des Ozonkatalysators besteht, während im zweiten Stadium weiteres Ozon durch denselben zerlegt wird, so liegt

[1]) Vergl. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichtes. S. 64. Stuttgart 1911.

[2]) Weigert, Ann. d. Physik **24**, 55 (1907).

hier eine photochemische Autokatalyse vor. Auch in diesem Fall findet der sekundäre Vorgang nur dann mit merklicher Geschwindigkeit statt, wenn seine Geschwindigkeit von derselben Grössenordnung ist wie das Verschwinden des Ozonkatalysators unter Bildung von Sauerstoff. Da die katalytische Ozonzersetzung mit Vergrösserung der Konzentration des Ozons immer schneller stattfindet, ist offenbar dieser zweite Teil des Gesamtvorgangs erst bei ziemlich hoher Ozonkonzentration merklich.

Die stationäre Konzentration des Ozonkatalysators ist als das Resultat einer scheinbar umkehrbaren[1]) photochemischen Reaktion zu betrachten:

$$\text{Ozon} \xrightarrow{\text{Licht}} \text{Ozonkatalysator} \xrightarrow{\text{dunkel}} \text{Sauerstoff},$$

deren erster Teil unter Arbeitsspeicherung verläuft, während der Gesamtprozess Arbeit leistet. Für die Konzentration des entsprechenden Chlorkatalysators ist eine wahre umkehrbare Reaktion massgebend[2]):

$$\text{Chlor} \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} \text{Chlorkatalysator (Energiebilanz} = 0).$$

Im ersten Fall ist also die zuerst sich abspielende reale photochemische mit einem Verbrauch von Ozon verbunden und die Geschwindigkeit dieser Reaktion liegt erfahrungsgemäss in der Grössenordnung der durch das Einsteinsche Gesetz für ideale photochemische Prozesse vorausgesagten[3]). In den Versuchen Warburgs[4]) bei niedrigen Ozonkonzentrationen gelangt demnach nur dieser Teilvorgang zur Messung (Übereinstimmung mit dem Einsteinschen Gesetz). Bei höheren Ozonkonzentrationen findet nach Warburg eine Nebenreaktion statt, welche als die hier besprochene Autokatalyse anzusprechen ist. Auch bei den von Warburg und Regener[5]), Fräulein v. Bahr[6]) und Weigert[7]) durchgeführten Untersuchungen der Ozonzersetzung ist die Geschwindigkeit der Reaktion gross genug, um die Autokatalyse stattfinden zu lassen. Bei den Versuchen von Frl. v. Bahr sind allerdings die Ozonkonzentrationen niedrig, und bei Atmosphärendruck findet, wie bei den Versuchen Warburgs, die katalytische Zersetzung nicht merklich statt.

---

[1]) Luther u. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 513 (1908).
[2]) Luther u. Weigert, Berl. Akad. Ber. 1904, S. 828; Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 297 (1905).
[3]) Weigert, Die Naturwissenschaften **2**, 898 (1914).
[4]) Berl. Akad. Ber. 1913, S. 651.
[5]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1228.
[6]) Ann. d. Physik **33**, 598 (1910).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 98 (1912).

Durch Herabsetzung des Gesamtdruckes des Gasgemisches wächst aber die Wahrscheinlichkeit der Kollision eines Ozonmoleküls mit dem Katalysator immer mehr (durch Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit), wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Reaktion allmählich grösser wird als die der primären photochemischen Reaktion. Der Gesamteffekt ist ein Anwachsen der beobachteten Ozonzersetzung bei abnehmendem Gesamtdruck.

Die Anwendungen der Anschauungen über sensibilisierte Gasreaktionen auf andere photochemische Reaktionen in Gasen erlauben vorläufig allerdings noch keine allgemeinen quantitativen Schlüsse, weil die erwähnten Störungen in hohem Masse den Verlauf beeinflussen. Sie sind jedoch wohl im Stande, selbst in das rätselhafte Dunkel der einander so stark widersprechenden Resultate der einzelnen Ozonuntersuchungen Licht zu werfen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Adsorption von Fuchsin und Säurefuchsin durch Kohle.

Von

Ae. B. Droogleever Fortuyn,

Lektor der Histologie an der Universität Leiden, Holland.

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

Im Jahre 1907 erschien in dieser Zeitschrift (Bd. 59) eine Arbeit von Freundlich und Losev über die Entfärbung von Kristallviolett- und Neufuchsinlösungen durch Kohle, welche auch von Biochemikern und Histologen mit lebhaftem Interesse begrüsst wurde, wie ihre Behandlung von Michaelis im Handbuche der Biochemie, herausgegeben von Oppenheimer (Bd. 2, I, 1910), beweist. Beide Farbstoffe sind angeblich Chloride und es wurde gezeigt, dass, wenn ihre wässerige Lösung durch Kohle entfärbt wird, der Farbstoff nicht einfach durch die Kohle adsorbiert wird, sondern dass er dabei in Salzsäure und Farbstoffbase zerlegt wird. Die Farbstoffbase findet sich am Adsorbens, wahrscheinlich als Polymerisationsprodukt, und ist durch Alkohol bequem wieder von der Kohle zu trennen. Die Salzsäure bleibt in der Lösung und ist nach Abfiltrieren der Kohle mit $AgNO_3$ sichtbar zu machen, während das Filtrat auch Lackmus gegenüber sauer sein sollte.

Zwei Jahre später (diese Zeitschrift Bd. 67) haben Freundlich und Neumann wiederum über die Adsorption von Neufuchsin durch Kohle Mitteilungen gemacht und dabei einige irrige Angaben ihrer letzten Arbeit richtig gestellt. So bemerkten sie, wie die entfärbte Neufuchsinlösung nicht sauer reagiert, was ich selber auch schon gesehen hatte, als mir nur noch Freundlichs erste Arbeit bekannt war. Weiter zeigten sie auch, wie mehr als 33% des im Neufuchsin vorhandenen Chlors in dem durch Kohle entfärbten Filtrat zurückbleibt. Das dem Anion *Cl* zugehörende Kation konnten sie nicht bestimmt anweisen, aber sie meinten, es wären zum Teile *H*-Ionen, zum Teile auch andere Ionen, von unvermeidlichen Verunreinigungen der Kohle herstammend. Dasjenige, was die Kohle aus der Neufuchsinlösung adsorbiert, kann nach

Freundlich schliesslich wohl die Farbstoffbase sein, aber mehr wahrscheinlich ist es ein Farbstoffsalz, mit Verunreinigungen der Kohle gebildet.

Als ich einige der von Freundlich angestellten Versuche wiederholte, fand ich bei Kristallviolett keine Abweichungen, aber bei Neufuchsin wurde von mir eine Erscheinung wahrgenommen, welche unvereinbar ist mit der Deutung, welche Freundlich und seine Mitarbeiter der Entfärbung dieser Farbstofflösung gegeben haben. Diese Erscheinung ist so, dass eine wässerige Lösung von Neufuchsin $^1/_{100}\,{}^0/_0$ durch Kohle entfärbt und von der Kohle abfiltriert nach langer Zeit ihre Farbe erheblichermassen zurückbekommt.

Das Phänomen ist mir zum ersten Male ganz zufällig bei Kippschem „fuchsine" entgegengetreten; nachher habe ich es auch bei Fuchsin und Magentarot von Grübler & Co. und bei Neufuchsin der Höchster Farbwerke, eben dem Farbstoff, welcher von Freundlich benutzt wurde, angetroffen. Man kann also sagen, dass alle diese Farbstoffe, welche, wenn nicht identisch, doch einander sehr ähnlich sind, sich in gleicher Weise benehmen, und ich werde deshalb weiter ganz einfach von Fuchsin reden.

Am bequemsten und in kürzester Zeit kann man die Farbe zurückkommen sehen, wenn man der Fuchsinlösung nur wenig Kohle zufügt, so dass z. B. am nächsten Tage die Farbe nicht ganz verschwunden, sondern eine blassrosa Farbe zurückgeblieben ist. Zur Kontrolle des Farbenwechsels kann man eine Fuchsinlösung anwenden, welche so weit verdünnt ist, bis das Auge sie nicht von der nahezu entfärbten Lösung zu unterscheiden weiss. Man wird bald ein wenig, aber nach langer Zeit (mehreren Tagen) sehr deutlich sehen, wie die Farbe erheblich dunkeler wird. Und doch kann man sich davon überzeugen, dass die Kohle adsorbiert hat, wenn man, wie Freundlich empfiehlt, die abfiltrierte Kohle mit Äthylalkohol 96 $^0/_0$ zusammenbringt. Der Alkohol färbt sich dann tief. Fügt man Kohle in Übermass zur Lösung, wobei die Farbe schnell und gänzlich verschwindet (wenigstens praktisch, nicht theoretisch), so gelingt es oft nicht, die Farbe in der farblosen Lösung nach Entfernung der Kohle wieder auftreten zu sehen. Es könnte sein, weil die Konzentration des gebildeten farbigen Produkts (vielleicht der Farbstoff selber) zu gering ist, was aber noch zu beweisen wäre.

Die von mir gebrauchten Filter waren von Schleicher & Schüll.

Die Kohle, womit ich ursprünglich arbeitete, war Holzkohle, welche ein grobkörniges Pulver und nicht besonders rein war. Also wäre es möglich, dass das Phänomen den Verunreinigungen der Kohle zugeschrieben werden sollte. Um die Kohle zu reinigen, wusch ich sie erst

so lange mit destilliertem Wasser, bis darin mit $AgNO_3$ kein Chlor mehr nachzuweisen war. Diese Behandlung änderte das Verhalten der Kohle nicht, aber sie reinigte die Kohle vielleicht auch nicht genugsam. Daher folgte ich nachher dem auch von Freundlich und Losev eingeschlagenen Weg und kochte die Kohle dreimal mit 25 % HCl, wonach sie mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Als aber nach mehreren Wochen die Kohle noch immer ein wenig Salzsäure enthielt, was ich mittels $AgNO_3$ beweisen konnte, und ich nun diese Kohle nach Trocknung gebrauchte, kehrte die Farbe in der entfärbten Fuchsinlösung nicht wieder. Da habe ich die mit Salzsäure gekochte Kohle mit Ammoniak versehen und wieder gründlich ausgewaschen und getrocknet und so bekam ich Kohle, deren Abguss mit destilliertem Wasser kein mit $AgNO_3$ nachweisbares Chlor mehr enthielt. Bei Anwendung dieser Kohle tritt die Erscheinung ganz regelmässig zutage.

Ich schloss also, dass erst diese Kohle als für meinen Zweck genugsam rein anzusehen war und dass nicht das der Holzkohle Beigemischte die Ursache der Erscheinung war. Dies wurde näher bestätigt an einigen Kohlenarten, wie sie von der „Koninklyke Pharmaceutische Handelsvereeniging“ Amsterdam in den Handel gebracht werden. Als ich die erste, carbo animal. depur. humida, mit destilliertem Wasser auszog, reagierte das Filtrat stark sauer, und war darin mit $AgNO_3$ viel Chlor nachweisbar. Wenn man diese Kohle anwendet, sieht man die Erscheinung nicht auftreten. Auch nicht beim Gebrauch von Blutkohle (carbo sanguinis), deren Abguss mit Wasser ebenfalls Chlor enthielt, aber alkalisch reagierte Lackmus gegenüber. Hier entfärbte sich das Filtrat selbst weiter, was in dessen Alkalinität seinen Grund hat.

Auf der anderen Seite war das wässerige Filtrat von carbo ligni tiliae pulvis B 50, deren Reinheit schon aus ihrer Aufnahme in die Niederländische Pharmakopöe Ed. 4 abgeleitet werden kann, neutral und war darin mit Hilfe von Silbernitrat kein Niederschlag zu bekommen. Diese Kohle, welche für jedermann erhältlich ist, ist als für unseren Zweck genugsam rein zu betrachten, und nach ihrem Gebrauch kehrt die Farbe einer fast entfärbten Fuchsinlösung zurück. Nur ist diese sehr fein gepulverte Kohle nicht so bequem wie grob gemahlene Holzkohle, weil sie dazu neigt, mitzufiltrieren, und weil man leicht der Fuchsinlösung zuviel zufügt. Fügt man aber mit Vorsicht so wenig Kohle hinzu, dass die Farbe langsam z. B. während eines Tages grösstenteils verschwindet, so erhält man auch in diesem Falle ein blassrosa Filtrat, welches nachher wieder dunkelrot wird.

Übrigens konnte ich auch die Blutkohle mit destilliertem Wasser

so weit reinigen, bis man auch bei ihrer Anwendung die Farbe wiederkehren sah.

Es fragt sich jetzt, wie die Rückkehr der Farbe der fast entfärbten Fuchsinlösung nach Beseitigung der Kohle zu erklären wäre. Ich bedauere sehr, dass es mir nicht gegeben ist, Antwort auf diese Frage zu geben. Es sind a priori so viele Möglichkeiten denkbar, welche mit vielen Experimenten und mit chemisch-physischen Methoden geprüft werden sollen von einem, welcher in die Theorie der Kohlenstoffadsorption gut eingeführt ist, dass ein Histologe wie ich mich damit begnügen soll, die entdeckte Tatsache anzuzeigen in der Hoffnung, dass jemand anders ihr Wesen aufklären möge. Herrn Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers, Leiden, bin ich meinen verbindlichsten Dank schuldig für sein Interesse und seine Kritik meiner theoretischen Anschauungen.

Aber ich konnte doch nicht umhin, meine Untersuchungen mit einigen Experimenten fortzusetzen, welche ich hier mitteilen möchte, weil sie zur Erläuterung des Phänomens beitragen können. Es war von Freundlich und seinen Mitarbeitern erforscht worden, dass im farblosen Filtrat der Fuchsinlösung Chlorionen zurückbleiben, deren zugehörige Kationen nicht bestimmt auffindbar waren. Es war eine für mich persönlich naheliegende Hypothese, das Wiederhervortreten der Farbe auf Rechnung neugeformten Fuchsins zu stellen und also in der entfärbten Lösung neben Chlorionen eine farblose Komponente vorauszusetzen, welche mit den Chlorionen Fuchsin liefern könnte. Diese farblose Substanz ist nicht das Farbstoffkation, denn Ionenwirkungen verlaufen schnell und die Farbe kehrt nur langsam zurück, aber das Farbstoffkation könnte seine Struktur geändert haben; Beispiele davon sind vorhanden.

Dass es in der nahezu entfärbten Fuchsinlösung Chlorionen gibt und zwar mehr als vor der Entfärbung, haben Freundlich und seine Mitarbeiter überzeugend dargetan. Man kann dies sehr bequem beweisen, wenn man zur blassrosa Fuchsinlösung etwas Silbernitrat fügt. Die Flüssigkeit wird deutlich trübe, was nicht der Fall ist mit einer verdünnten Fuchsinlösung gleicher Farbe oder mit einer unverdünnten $^1/_{100}$ % Lösung. Da soll ich aber darauf hinweisen, dass man auch in einer nicht entfärbten Fuchsinlösung mit $AgNO_3$ eine Trübung sieht, wenn man vorher die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht hat. Man soll dabei nur sehr wenig Salpetersäure anwenden, weil sonst die Flüssigkeit durch Verwandlung des Fuchsins gelblich entfärbt wird. Aber auch nach Anwendung von HNO_3 ist der Cl-Niederschlag stärker

in einer entfärbten Fuchsinlösung als in einer verdünnten der gleichen Farbe.

Die Struktur des Neufuchsins wird von Freundlich als

CH_3
NH_2
H_2N — C
CH_3
$= NH_2 . Cl$
CH_3

angegeben. Hat er darin recht? Herr Dr. chem. Montagne, der mir auch in anderer Weise bei dieser Arbeit sehr liebenswürdig behilflich war, hat meine Aufmerksamkeit darauf hingelenkt, dass bei dieser Struktur alles Chlor durch $AgNO_3$ sofort gefällt werden müsse, was gewiss nicht der Fall ist. Es ist also das Chlor zum Teile in anderer Weise im Molekül gebunden, was bei der Erläuterung der von mir entdeckten Erscheinung zu beachten wäre.

Jedenfalls darf man sagen, dass in einer Fuchsinlösung vorher weniger Chlorionen vorhanden sind als nach ihrer Entfärbung durch Kohle.

Um zu zeigen, dass es in der fast entfärbten Lösung neben den Chlorionen noch eine andere farblose Komponente in grösserer Konzentration als vorher gibt, habe ich die abfiltrierte Fuchsinlösung mit einigen Tropfen Essigsäure versehen. Die Farbe kehrt sofort, das heisst im Verlaufe einer Minute und sehr intensiv zurück, während eine verdünnte Fuchsinlösung derselben Farbe nach Zusatz von Essigsäure sich nicht ändert. Ameisensäure hat denselben Effekt und auch Salzsäure, obgleich dabei zugleich die Farbe mehr violett wird, was eine genaue Vergleichung der Farben erschwert, und ein Übermass die Farbe ganz zum Verschwinden bringt. Dass also in der fast farblosen Fuchsinlösung neben Chlorionen und allen Verunreinigungen der Kohle eine farblose Substanz vorhanden ist, welche vorher nicht in solcher Menge da war, und welche in saurer Umgebung sich schnell in eine gefärbte Substanz umwandelt, scheint festgestellt. Ob es aber das in seiner Struktur umgewandelte Farbstoffkation ist, welches mit der Säure ein gefärbtes Salz gibt, bleibt eine offene Frage.

Da wir also wissen, dass Säuren die Rückkehr der Farbe beschleunigen, fragt es sich, ob vielleicht die Farbe, welche bei langem Stehen in der abfiltrierten Lösung wiederkehrt, dies infolge des CO_2 aus dem

Wasser oder aus der Luft tut. Das CO_2 des Wassers habe ich nicht entfernt und es kann also eine Rolle spielen. Die Kohlensäure der Luft aber nicht. Erstens habe ich immer meine Reagenzröhren mit gläsernem Deckel verschlossen, und zweitens kehrt die Farbe überall in der Flüssigkeit gleichmässig zurück, während das CO_2 der Luft die Farbe zuerst an der Oberfläche hervorrufen würde. Das kann man leicht sehen, wenn man Glas schlechter Qualität benutzt, welches durch seine Alkalizität imstande ist, eine schwache Fuchsinlösung zu entfärben. In offener Röhre bleibt die Flüssigkeit an der Oberfläche rot, weil hier die Kohlensäure einwirken kann. Das von mir angewandte Glas habe ich immer vorher geprüft, indem eine ganz schwache Fuchsinlösung darin ihre Farbe während eines Tages nicht ändern durfte.

Ich habe mich vergebens bemüht zu finden, ob proportional mit der Rückkehr der Farbe der Chlorionengehalt abnimmt, aus welchem Umstand sich wahrscheinlich machen liesse, dass die Chlorionen an dem Aufbau der gefärbten Substanz beteiligt waren. Auch nach Wochen, wenn die Farbe schon erheblichermassen wiedergekehrt ist, kann man in der Flüssigkeit noch immer mit $AgNO_3$ eine Trübung herstellen, aber auch Essigsäure gibt noch immer eine kleine Verstärkung der Farbe, weshalb die mit der Farbenwiederkehr verknüpfte Reaktion noch immer nicht als abgeschlossen betrachtet werden darf. Man soll also hier quantitative Messungen ausführen, wozu ich nicht imstande bin.

Das Fuchsinphänomen traf ich keineswegs an bei Kristallviolett der Höchster Farbwerke. Die ganz oder teilweise entfärbte Lösung enthält zwar *Cl*-Ionen, wie Freundlich uns gelehrt hat, aber ich war nicht imstande, auf irgendeine Weise die Farbe des Filtrats zurückzubringen. Ebensowenig gelang mir das mit einigen anderen in der Histologie angewandten Farbstoffen.

Nur Säurefuchsin, ein Farbstoff, welcher nicht basisch wie Fuchsin, sondern sauer ist und eine ganz andere chemische Zusammensetzung hat und auch kein Chlor enthält, gab etwas Derartiges zu sehen. Es ist dabei wieder ganz gleich, ob man Grüblersche Säurefuchsin oder Rubin *S* oder aber Säurefuchsin *S. M. P.* der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, anwendet.

Ich arbeitete mit einer $^1/_{50}$ % Lösung. Ich habe oft vermutet, dass in der fast ganz entfärbten Lösung nach Abfiltrieren der Kohle die Farbe sehr schwächlich wiederkehrte, bin aber dessen nicht gewiss. Aber sehr auffallend ist die Weise, wie Essigsäure die Farbe im Filtrat auch nach Monaten plötzlich und sehr intensiv zurückbringt. Man kann solches auch bei Anwendung der Kohle in Übermass und

im anscheinend völlig farblosen Filtrat beobachten. Zwar soll man dabei beachten, wie Essigsäure auch eine verdünnte Säurefuchsinlösung, welche niemals die Kohle berührt hat, dunkeler macht, obgleich bei weitem nicht soviel wie die durch Kohle fast entfärbte Lösung. Die Kohle überlässt auch hier den adsorbierten Farbstoff leicht dem Alkohol. Es ist mir nicht gelungen, diese Erscheinung näher zu erläutern.

Ich habe die Beschreibung der von mir entdeckten Tatsachen beendet und kann nur hoffen, dass sie, nachdem andere sie verwertet haben, zur Kenntnis der Kohlenstoffadsorption und vielleicht auch der histologischen Färbungen beitragen werden.

Über das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in organischen Siliciumverbindungen.

Von

Artur Bygdén.

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

Die ältesten Beobachtungen über die optischen Verhältnisse flüssiger Siliciumverbindungen findet man in einer 1863 von Gladstone und Dale[1]) veröffentlichten Abhandlung, wo die Brechungsexponenten des Orthokieselsäureäthylesters für die Linien A, D und H des Sonnenspektrums bei zwei Temperaturen angegeben sind. Von dem Jahre 1867 stammt ein Versuch von Haagen[2]), die Atomrefraktion des Siliciums aus dem Siliciumtetrachlorid abzuleiten, und in einer späteren Mitteilung von Gladstone[3]) (1891) sind neben einigen neuen Bestimmungen an Siliciumtetrachlorid die entsprechenden optischen Daten für Siliciumtetrabromid angeführt. Schon aus diesen älteren Untersuchungen ging hervor, dass die aus verschiedenen Verbindungen für das Silicium berechneten Refraktions- und Dispersionszahlen ziemlich grosse Schwankungen aufweisen, und dies wurde durch eine umfassendere Arbeit von Abati[4]) im Jahre 1897 festgestellt. Neben den schon früher untersuchten Halogeniden bestand sein Material aus Tetraäthylsilican, Orthokieselsäuremethyl- und propylester, Orthodikieselsäurepropylester und Kieselsäurehydrat in wässeriger Lösung. Auch Quarz, Tridymit und Edelopal wurden in gleicher Hinsicht untersucht. In der beigefügten Tabelle 1 sind die Hauptergebnisse dieser Arbeit betreffs der flüssigen Substanzen zusammengestellt. Die Molekularrefraktionen sind von mir, wie alle übrigen in vorliegender Mitteilung angeführten, nach der Lorenz-Lorentzschen Formel $\frac{n^2-1 . M}{n^2+2 . d}$ berechnet, und die Atomrefraktion des Sili-

[1]) Phil. Trans. **153**, 317 (1863).
[2]) Pogg. Ann. **131**, 117 (1867).
[3]) Journ. chem. Soc. **59**, 290 (1891).
[4]) Gazz. chim. **27**(2), 437 (1897). Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 353 (1898).

Tabelle 1.

Substanz	Molekularrefraktion				Atomrefraktion des Siliciums				Atomdispersion des Siliciums	
	M_α	M_D	M_β	M_γ	SiR_α	SiR_D	SiR_β	SiR_γ	$SiR_\beta - SiR_\alpha$	$SiR_\gamma - SiR$[…]
$SiCl_4$	28·57	28·71	29·06	29·35	4·84	4·84	4·89	4·95	0·05	0·11
$SiBr_4$	40·47	40·74	41·42	41·98	5·26	5·28	5·42	5·37	0·16	0·11
$Si(C_2H_5)_4$ [1]	47·98	48·21	48·81	49·30	6·83	6·87	7·00	7·13	0·17	0·30
$Si(OCH_3)_4$	33·18	33·32	33·65	33·92	3·86	3·88	3·92	3·94	0·06	0·08
$Si(OC_2H_5)_4$	51·81	52·05	—	53·05	4·10	4·14	—	4·23	—	0·13
$Si(OC_3H_7)_4$	69·94	70·25	70·99	71·58	3·84	3·87	3·92	3·92	0·08	0·08
$O[Si(OC_3H_7)_3]_2$	107·23	107·68	108·83	109·75	3·22	3·23	3·29	3·30	0·07	0·08

ciums ist unter Zugrundelegung der von Eisenlohr[2]) für die organogenen Elemente neuberechneten Refraktionskonstanten gefunden.

Die beträchtlichen Variationen, welche in den für das Silicium erhaltenen Refraktions- und Dispersionsäquivalenten hervortreten (Tab. 1), sind ziemlich überraschend. In bezug auf die Stellung dieses Elementes in dem periodischen Systeme könnte man ja erwarten, dass eine Konstanz in dem optischen Effekt etwa von derselben Art wie diejenige des Kohlenstoffs sich geltend machen würde. Es dürfte deshalb von Interesse sein zu untersuchen, wie weit diese Variabilität sich erstreckt, ob sie z. B. auch bei verschiedenen Siliciumkohlenwasserstoffen merkbar wird, und ob in solchem Falle Einflüsse seitens der Grösse und Konstitution der am Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffradikale zutage treten. Eine derartige Prüfung schien mir um so mehr wünschenswert, als nur ein Siliciumkohlenwasserstoff, das Tetraäthylsilican, unter den bisher in optischer Beziehung untersuchten Verbindungen sich befindet. Ich habe deshalb mein Material von Tetraalkylsilicanen, deren Darstellung und Eigenschaften in einigen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienenen Mitteilungen[3]) beschrieben sind, einer spektrochemischen Untersuchung unterzogen. Diese wurde zum grössten Teil im Juli 1914 im chemischen Universitätslaboratorium in Greifswald ausgeführt. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Dr. O. Dimroth, sowie dem Vorsteher der Physikalisch-chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. W. A. Roth, der mich in der Handhabung der instrumentellen Hilfsmittel einführte, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Die Untersuchung der halogenhaltigen Organosiliciumverbindungen und einige

[1]) Mittel aus Bestimmungen an zwei verschiedenen Präparaten.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 585 (1910).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2640 (1911); **45**, 707 (1912); **48**, Heft Nr. 12 (1915).

ergänzende Arbeiten wurden später im April 1915 im chemischen Universitätslaboratorium in Uppsala vorgenommen. Die Brechungsindices sind mit dem grossen Pulfrichschen Refraktometer („Neukonstruktion") unter Benutzung des Prisma Ib in Greifswald, bzw. Ic in Uppsala bestimmt worden. Die für das Berechnen der Molekularrefraktionen nötigen spezifischen Gewichte wurden aus den Kurven der spezifischen Volumina durch Intrapolation abgeleitet. Diese wurden in den meisten Fällen mit einem etwa 3 cc fassenden Pyknometer bei ca. 0, 10, 20, 30°, usw. bestimmt. Bei den Berechnungen der optischen Konstanten sind die im „Refraktometrischen Hilfsbuch" von Roth und Eisenlohr (Leipzig 1911) gegebenen Tabellen benutzt worden. Als Atomgewicht des Siliciums wurde der von Becker und Meyer[1]) gefundene Wert $Si = 28{\cdot}23$ angenommen.

Siliciumkohlenwasserstoffe.

Die Resultate der Untersuchung der Siliciumkohlenwasserstoffe sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Das Interesse konzentriert sich hauptsächlich auf die in den letzten sechs Kolumnen aufgeführten Zahlen. Was die für das Silicium berechnete Atomrefraktion betrifft, so kann man gleich konstatieren, dass die aus verschiedenen Siliciumkohlenwasserstoffen hergeleiteten Werte zwischen ziemlich engen Grenzen liegen, mit wenigen Ausnahmen zwischen 7·0—7·7 für die rote Wasserstofflinie. Eine nähere Betrachtung der einzelnen Fälle zeigt indessen, dass die Natur und Grösse der am Silicium gebundenen Alkyl- und Arylgruppen spezifische optische Wirkungen ausüben. Minimalwerte 7·09 bzw. 7·03 für H_α treffen wir bei Tetramethyl- und Tetraäthylsilican an, also bei denjenigen Verbindungen, deren Moleküle am symmetrischsten aufgebaut sind. Die Verlängerung eines dieser Alkyle mit einer bis mehreren CH_2-Gruppen hat eine allmähliche Steigerung der Atomrefraktionszahlen zur Folge. In der Serie $(CH_3)_4Si$, $(CH_3)_3Si(C_2H_5)$, $(CH_3)_3Si(n\,C_3H_7)$, $(CH_3)_3Si(n\,C_4H_9)$, $(CH_3)_3Si(i\,C_5H_{11})$ ist diese für H_α : 7·09 — 7·35 — 7·46 — 7·51 — 7·56, in der Äthylreihe: $(C_2H_5)_4Si$ $(C_2H_5)_3Si(n\,C_3H_7)$, $(C_2H_5)_3Si(n\,C_4H_9)$, $(C_2H_5)_3Si(i\,C_5H_{11})$: 7·03 — 7·13 — 7·17 — 7·23.

Zwar sind die Differenzen zwischen diesen Werten verhältnismässig klein und fallen zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Refraktionsausdrücke. Die Kontinuität der Zahlenfolge einerseits und die Parallelität der Methyl- und Äthylreihe andererseits scheinen mir indessen darauf zu deuten, dass es sich hier nicht um Zufälligkeiten handelt. In dem

[1]) Abeggs Handbuch III: 2. S. 286.

Tabelle 2.

Nr.	Siliciumkohlenwasserstoffe		M. G.	Sdp. bei ca. 760 mm	t	$d\frac{t}{4}$	Brechungs-indices	
	Empirische Formel	Konstitution					n_α	n_D
1	$C_4H_{12}Si$	$(CH_3)_4Si$	88·33	26·0—27·0	18·7	0·6480	1·35694	1·35912
2	$C_5H_{14}Si$	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$	102·34	62·7—63·5	20·2	0·6837	1·38050	1·38277
3	$C_6H_{16}Si$	$(CH_3)_3Si(nC_3H_7)$	116·36	89·5—89·8	25·0	0·6973	1·38847	1·39079
4	„	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	„	95·7—96·2	24·8	0·7130	1·39591	1·38919
5	$C_7H_{18}Si$	$(CH_3)_3Si(nC_4H_9)$	130·37	115·3—115·5	24·8	0·7141	1·39794	1·40035
6	„	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(nC_3H_7)$	„	120·4—122·4	25·2	0·7259	1·40388	1·40624
7	$C_8H_{20}Si$	$(CH_3)_3Si(iC_5H_{11})$	144·39	131·5—132·5	24·9	0·7240	1·40336	1·40571
8	„	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(iC_4H_9)$	„	137·5—139·5	25·4	0·7377	1·41057	1·41296
9	„	$(C_2H_5)_4Si$	„	153·7	25·1	0·7620	1·42228	1.42463
10	$C_9H_{22}Si$	$(C_2H_5)_3Si(nC_3H_7)$	158·41	172·4—172·8	25·2	0·7682	1·42641	1·42886
11	$C_{10}H_{24}Si$	$(C_2H_5)_3Si(nC_4H_9)$	172·42	190·5—191·5	25·4	0·7742	1·42984	1·43223
12	„	$(C_2H_5)_3Si(iC_4H_9)$	„	186·8—187·0	25·5	0·7758	1·43088	1·43333
13	$C_{11}H_{26}Si$	$(C_2H_5)_3Si(iC_5H_{11})$	186·44	204·1—205·1	25·7	0·7766	1·43122	1·43361
14	$C_6H_{18}Si_2$	$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$	146·60	112·5—114·3	24·4	0·7230	1·41769	1·42074
15	$C_7H_{16}Si$	$(CH_3)_2Si<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$	128·36	133·0—134·0	20·1	0·8038	1·43684	1·43940
16	$C_9H_{14}Si$	$(CH_3)_3Si(C_6H_5)$	150·34	171·1—171·3	24·7	0·8651	1·48422	1·48830
17	$C_{10}H_{16}Si$	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(C_6H_5)$	164·36	197·6—198·6	25·3	0·8729	1·48883	1·49281
18	„	$(CH_3)_3Si(CH_2 . C_6H_5)$	„	191·1—191·3	24·7	0·8639	1·48688	1·49094
19	$C_{12}H_{20}Si$	$(C_2H_5)_3SiC_6H_5)$	192·39	238·3—238·5	25·1	0·8874	1·49645	1·50035

Bemerkungen zu der Tabelle 2. M. G. = Molekulargewicht. Sdp. = korr. Siedepunkt. t = Beobachtungstemperatur. $d\frac{t}{4}$ = Dichte bei t^0 bezogen auf Wasser von 4^0. n_α, n_β, n_γ = Brechungsindices für die Wasserstofflinien λ = 656, 486 und 434 $\mu\mu$, n_D für die Natriumlinie λ = 589 $\mu\mu$.

Verhältnis, dass der Refraktionswert des Siliciums in Tetramethylsilican etwas grösser ist als im Tetraäthylsilican, liegt vielleicht übrigens eine Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen vor. Aus den von Ghira[1]) für die Tetramethyl- und Tetraäthylstannane, $(CH_3)_4 Sn$ und $(C_2H_5)_4 Sn$, gefundenen Brechungsexponenten für H_α erhält man die Atomrefraktion des Zinns zu 19·16 bezw. 13·81. (Atomgewicht des Sn = 118·70 nach Briscoe[2]).

Die Substitution einer Methylgruppe im Tetramethylsilican durch Phenyl bewirkt eine relativ starke Vergrösserung der Refraktionszahl des Siliciums von 7·09 bis 7·67, Differenz 0·58. Diese Erhöhung kommt derjenigen ziemlich nahe, welche entsteht, wenn eine Äthylgruppe in Tetraäthylsilican durch Phenyl ersetzt wird: 7·03 bis 7·52, Differenz 0·49. Einen noch stärkeren Effekt hat die Benzylgruppe: Si in $(CH_3)_4Si$ = 7·09,

[1]) Linc. Rend. [5] 3 : 1 332 (1894).
[2]) Journ. Chem. Soc. 107, 63 (1915).

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Brechungsindices		Molekularrefraktion				Molekulardispersion		Atomrefraktion des Siliciums				Atomdispersion des Siliciums	
n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	SiR_α	SiR_D	SiR_β	SiR_γ	$SiR_\beta - SiR_\alpha$	$SiR_\gamma - SiR_\alpha$
1·36453	1·36888	29·85	30·02	30·42	30·75	0·57	0·90	7·09	7·15	7·29	7·42	0·20	0·33
1·38832	1·39292	34·71	34·90	35·35	35·72	0·64	1·01	7·35	7·41	7·54	7·68	0·19	0·33
1·39635	1·40097	39·42	39·63	40·13	40·54	0·71	1·12	7·46	7·52	7·66	7·79	0·20	0·33
1·40381	1·40855	39·20	39·40	39·90	40·31	0·70	1·11	7·25	7·30	7·43	7·56	0·18	0·31
1·40590	1·41066	44·06	44·29	44·83	45·30	0·77	1·24	7·51	7·57	7·70	7·84	0·19	0·33
1·41195	1·41671	43·91	44·14	44·68	45·14	0·77	1·23	7·36	7·41	7·55	7·68	0·19	0·32
1·41133	1·41612	48·71	48·96	49·55	50·06	0·84	1·35	7·56	7·62	7·75	7·89	0·19	0·33
1·41873	1·42351	48·55	48·80	49·40	49·90	0·85	1·35	7·40	7·46	7·59	7·72	0·19	0·32
1·43046	1·43536	48·18	48·42	49·00	49·48	0·82	1·30	7·03	7·07	7·19	7·31	0·16	0·28
1·43468	1·43960	52·88	53·15	53·78	54·31	0·90	1·43	7·13	7·19	7·30	7·42	0·17	0.29
1·43813	1·44304	57·51	57·79	58·48	59·05	0·97	1·54	7·17	7·22	7·34	7·45	0·17	0·28
1·43926	1·44417	57·52	57·80	58·49	59·06	0·97	1·54	7·17	7·22	7·35	7·46	0·18	0·29
1·43945	1·44435	62·17	62·47	63·20	63·81	1·03	1·64	7·23	7·28	7·39	7·51	0·16	0·28
1·42833	1·43472	51·06	51·39	52·20	52·88	1·14	1·82	8·46	8·54	8·75	8·94	0·29	0·48
1·44575	1·45100	41·82	42·04	42·56	43·00	0·74	1·18	7·46	7·51	7·66	7.78	0·20	0·32
1·49874	1·50777	49·74	50·10	51·00	51·78	1·26	2·04	7·67	7·74	7·98	8·20	0·31	0·53
1·50302	1·51180	54·33	54·71	55·66	56·48	1·33	2·15	7·67	7·73	7·97	8·19	0·30	0·52
1·50146	1·51054	54·71	55·10	56·10	56·95	1·39	2.24	8·04	8·12	8·40	8·66	0·36	0·62
1·51017	1·51863	63·38	63·80	64·86	65·76	1·48	2·38	7·52	7·59	7·83	8·05	0·31	0·53

in $(CH_3)_3Si(CH_2C_6H_5) = 8{\cdot}03$, Differenz 0·94. In den isomeren Siliciumkohlenwasserstoffen hat die Atomrefraktion des Siliciums niedrigere Werte in denjenigen Fällen, wo eine gleichmässigere Massenverteilung um das Zentralatom vorhanden ist, so z. B.:

$$Si = 7{\cdot}46 \text{ in } CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-CH_2.CH_2.CH_3$$

und

$$Si = 7{\cdot}25 \text{ in } CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-CH_2.CH_3.$$

Optisch normal verhält sich das in einem sechsgliedrigen Ringe eingehende *Si*-Atom des Dimethylcyclopentamethylensilicans,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Die für $H\alpha$ geltende Atomrefraktion 7·46 weicht nicht sehr von dem aus Nr. 6 in der Tabelle 2:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > Si < \begin{matrix} CH_2 . CH_3 \\ CH_2 . CH \end{matrix} \diagdown CH_3$$

erhaltenen Wert, 7·36, ab. Wenn man annimmt, dass eine Ringschliessung durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen aus letztgenannter Verbindung stattfindet, so ist mithin die Folge dieses Vorgangs in optischer Hinsicht ganz unbedeutend. Hier herrscht also eine gute Übereinstimmung mit den für die gesättigten, alizyklischen Kohlenwasserstoffe geltenden Verhältnissen. Optische Anomalien treten, wie bekannt, nur in 3-, 4- und mehr als 6-gliedrigen Kohlenstoffringen hervor, können aber nicht in den 5- und 6-gliedrigen nachgewiesen werden[1]. Den für Hexamethylsilicoäthan $(CH_3)_3Si - Si(CH_3)_3$ gefundenen Zahlen nach zu urteilen, in denen die Maxima ($H_\alpha = 8·46$) bei den von mir untersuchten Verbindungen erreicht sind, scheint die direkte *Si—Si*-Bindung von einer ziemlich bedeutenden Exaltation begleitet zu sein. Diese Schlussfolgerung wird auch durch einige am Ende dieser Mitteilung näher besprochene Tatsachen bestätigt.

Das Dispersionsvermögen des Siliciumatoms in aliphatischen

Tabelle 3.

Nr.	Kohlenwasserstoffe		M. G.	Sdp. bei ca. 760 mm	t	$d\frac{t}{4}$	Brechungsindices	
	Empirische Formel	Konstitution					n_α	n_D
1	C_6H_{14}	$(CH_3)_3C(C_2H_5)$	86·11	49·7	20	0·6494	—	1·3688
2	C_8H_{16}	$(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$	112·13	120	15·5	0·78543	1·42958	—
3	$C_{10}H_{14}$	$(CH_3)_3C(C_6H_5)$	134·11	168·8—169·0	20·0	0·8664	1·48860	1·49253
4	$C_{11}H_{16}$	$(CH_3)_2C(C_2H_5)(C_6H_5)$	148·13	189—190	23·0	0·8645	—	1·49154
5	„	$(CH_3)_3C(CH_2 . C_6H_5)$	„	185·5—185·9	24·9	0·8527	1·48125	1·48507
6	$C_{12}H_{20}$	$(C_2H_5)_3C . (C_6H_5)$	176·16	225·0—226·0	19·9	0·8677	1·48711	1·49070

Bemerkung zu der Tabelle 3. Die Atomrefraktions- und Dispersionsdifferenzen *Si—C* sind durch Subtraktion der Molekularrefraktionen bzw. -dispersionen der Kohlenwasserstoffe von denjenigen der Siliciumkohlenwasserstoffe entsprechender Konstitution erhalten.

[1] Siehe F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912. S. 85 u. f.

Siliciumkohlenwasserstoffen ist, wie aus den letzten Kolumnen der Tabelle 2 hervorgeht, ziemlich konstant, im Mittel für $H_\beta - H_\alpha = 0{\cdot}19$, für $H_\gamma - H_\alpha = 0{\cdot}30$. Die Zahlen zeigen jedoch eine Tendenz, mit fallendem Siliciumgehalt langsam zu sinken. Die Anwesenheit einer direkten *Si—Si*-Bindung oder einer Phenylgruppe im Molekül erhöht die Dispersionsäquivalente, das Vorkommen des Siliciums in einem 6-gliedrigen Ringsysteme dagegen nicht.

Dass die eben besprochenen Variationen der als Refraktion und Dispersion des Siliciumatoms bezeichneten Zahlen eigentlich dem Bau der Moleküle, in denen dasselbe das Zentrum bildet, zuzuschreiben sind, lässt sich wohl als sehr wahrscheinlich annehmen. Andeutungen zu gleichartigen Erscheinungen kommen nämlich auch bei Kohlenwasserstoffen vor. Strukturisomere Verbindungen geben übrigens, wie bekannt, in der Regel nicht ganz identische Molekularrefraktionen[1]). Einige nähere Anhaltspunkte für die spezifischen optischen Wirkungen des Siliciumatoms könnte man vielleicht durch Vergleichungen der Molekularrefraktionen analog zusammengesetzter Silicium- und Kohlenstoffverbindungen erhalten. Von quartären Kohlenwasserstoffen, welche

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Brechungs-indices		Molekularrefraktion				Molekular-dispersion		Atomrefraktions-differenz *Si—C*				Atomdispersions-differenz *Si—C*		Beobachter und Literatur
n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	R_α	R_D	R_β	R_γ	$R_\beta - R_\alpha$	$R_\gamma - R_\alpha$	
—	—	—	29·90	—	—	—	—	—	5·00	—	—	—	—	*Fomin* u. *Sochanski*, B. **46**, 244 (1913).
43728	1·44203	36·85	—	37·42	37·78	0·57	0·93	4·97	(5·02)	5·14	5·22	0·17	0·25	*Crossley* u. *Renouf*, Soc. **87**, 1487 (1905).
50242	1·51092	44·64	44·95	45·71	46·37	1·07	1·73	5·10	5·15	5·29	5·41	0·19	0·31	*Bygdén*, Material von *Bödtker*, Bl. [3] **31**, 965 (1904).
—	—	—	49·67	—	—	—	—	—	5·04	—	—	—	—	*Gleditsch*, Bl. [3] **35**, 1094 (1906).
49459	1·50283	49·46	49·80	50·62	51·34	1·16	1·88	5·25	5·30	5·48	5·61	0·23	0·36	*Bygdén*, B. **45**, 3479 (1912).
49982	1·50764	58·40	58·77	59·69	60·48	1·29	2·08	4·98	5·03	5·17	5·28	0·19	0·30	*Bygdén*, Material von *Schreiner*, J. pr. **82**, 296 (1910).

in ihrer Konstitution den jetzt untersuchten Tetraalkyl- und Trialkylarylsilicanen entsprechen, sind leider verhältnismässig wenige bekannt, und

[1]) Siehe K. v. Auwers und F. Eisenlohr, Zur Frage nach der Konstanz der Refraktionsäquivalente. Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 429 (1913).

Tabelle 4.

Nr.	Substanz	M. G.	Sdp.	bei mm *Hg*.	t	$d\frac{t}{4}$	Brechungsindices n_α	n_D
1	* $(C_2H_5)SiCl_3$	163·65	99·5—100·5	766	19·8	1·2381	1·42327	1·42573
2	$(nC_3H_7)SiCl_3$	177·67	124·5—125·0	750	20·3	1·1963	1·42876	1·43121
3	* $(nC_4H_9)SiCl_3$	191·68	148·0—149·0	754	20·2	1·1606	1·43382	1·43630
4	$(C_6H_5)SiCl_3$	211·65	200·5—201·5	739	20·2	1·3240	1·51993	1·52434
5	$(C_6H_5 . CH_2)SiCl_3$	225·67	106·5—107·5	18	20·1	1·2880	1·52142	1·52572
6	* $(C_2H_5)(nC_3H_7)SiCl_2$	171·25	152—154	757	19·9	1·0429	1·43336	1·43587
7	* $(C_2H_5)(iC_4H_9)SiCl_2$	185·26	168—170	758	20·0	1·0235	1·43790	1·44037
8	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>SiCl_2$	169·23	169·5—170·5	764	20·2	1·1558	1·46700	1·46973

Bemerkung zu der Tabelle 4. Die mit * bezeichneten Substanzen konnten nicht in ganz reiner Form erhalten werden.

für einige derselben gibt es in der Literatur gar keine refraktometrische Angaben. Wo dies der Fall ist, sind gewöhnlich die Brechungsindices nur für die *D*-Linie bestimmt. Um das Vergleichsmaterial ein wenig zu vermehren, habe ich also ausser dem von mir dargestellten 1-Phenyl-2·2-dimethyl-propan[1]) $C_6H_5CH_2 . C(CH_3)_3$, das Tertiärbutylbenzol und das Triäthylmethyl-benzol refraktometrisch untersucht. Proben dieser beiden Kohlenwasserstoffe sind mir gütigst von Herrn Dr. Eyvind Bödtker in Kristiania zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

In Tabelle 3 sind einige aus der Literatur genommene Zahlen nebst den von mir gefundenen zusammengestellt. In den sechs letzten Kolumnen sind die Differenzen zwischen den Molekularrefraktionen dieser Verbindungen und der analog gebauten Siliciumkohlenwasserstoffe aufgeführt. Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Substitution eines quartär gebundenen Kohlenstoffatoms durch Silicium ohne andere Änderungen der Molekularstruktur von einer Erhöhung der Molekularrefraktion für die *D*-Linie um rund fünf Einheiten begleitet ist. Der aus verschiedenen Verbindungen erhaltene Wert zeigt eine ziemlich gute Konstanz. Dies ist aber nicht in gleichem Grade der Fall mit der Dispersionsvergrösserung, welche beim Ersatz von *C* durch *Si* entsteht, und dieser Umstand übt natürlich einen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Refraktionszahlen aus.

[1]) Ber. 45, 3479 (1912).

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Brechungsindices		Molekularrefraktion				Molekulardispersion		Atomrefraktion des Siliciums				Atomdispersion des Siliciums	
n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	SiR_α	SiR_D	SiR_β	SiR_γ	$SiR_\beta - SiR_\alpha$	$SiR_\gamma - SiR_\alpha$
1·43168	1·43669	33·68	33·85	34·26	34·61	0·58	0·93	5·59	5·61	5·68	5·76	0·09	0·17
1·43714	1·44210	38·27	38·46	38·92	39·30	0·65	1·03	5·58	5·60	5·67	5·75	0·09	0·17
1·44229	1·44722	42·99	43·21	43·72	44·15	0·73	1·16	5·71	5·74	5·81	5·88	0·10	0·17
1·53566	1·54540	48·59	48·94	49·82	50·57	1·23	1·98	5·80	5·83	6·02	6·19	0·22	0·39
1·53666	1·54610	53·39	53·76	54·69	55·49	1·30	2·10	5·99	6·03	6·22	6·39	0·23	0·40
1·44192	1·44695	42·71	42·92	43·44	43·87	0·73	1·16	5·67	5·70	5·78	5·87	0·11	0·20
1·44646	1·45156	47·51	47·74	48·31	48·79	0·80	1·28	5·87	5·90	5·99	6·08	0·12	0·21
1·47634	1·48191	40·63	40·83	41·32	41·74	0·69	1·11	5·77	5·81	5·90	5·98	0·13	0·21

Alkyl- und Arylsiliciumchloride.

Das aus Siliciumtetrachlorid berechnete Refraktionsvermögen des Siliciums (vgl. Tabelle 1) ist bedeutend geringer als das aus den Tetraalkylsilicanen erhaltene. Man könnte da voraussehen, dass die Verbindungen, in denen sowohl Chlor als Kohlenwasserstoffradikale am Silicium gebunden sind, zwischenliegende Werte geben würden. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht. Von den hier untersuchten Substanzen, welche Ausgangs- und Zwischenprodukte bei der Darstellung der Siliciumkohlenwasserstoffe ausmachten, konnten nicht alle in ganz reinem Zustande isoliert werden. [Vgl. hierüber Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2646 u. f. (1911)]. Diese sind mit * bezeichnet. Auch ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit trägt dazu bei, dass die Brechungsexponenten und die spezifischen Gewichte an Genauigkeit nicht gegen die in Tabelle 2 angeführten aufkommen können. Man kann jedoch mit genügender Deutlichkeit sehen, dass die bei den Siliciumkohlenwasserstoffen gefundenen Verhältnisse auch hier zum Vorschein kommen. So ist z. B. die Anwesenheit einer Phenylgruppe, besonders in Form des Benzyls von Exaltationen begleitet.

Refraktionskonstanten anderer Siliciumverbindungen.

In zwei neulich von G. Martin[1]) publizierten Abhandlungen über höhere Siliciumchloride und einige daraus gewonnene Oxäthylderivate sind auch die Brechungsindices der erhaltenen Produkte für Natriumlicht angegeben. Die Bestimmungen wurden bei 14·5° von H. R. Nettleton ausgeführt. Leider beziehen sich die mitgeteilten spezifischen Gewichte

[1]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2836, 2860 (1914).

nicht auf dieselbe Temperatur, und da die Ausdehnungskoeffizienten dieser Flüssigkeiten nicht festgestellt wurden, können also die für $d\ \frac{14{\cdot}5^0}{4}$ angenommenen Werte nur als annähernd richtig betrachtet werden. Die dadurch entstehende Unsicherheit in den Molekularrefraktionen dürfte jedoch in den meisten Fällen nicht besonders gross sein. Die Tabelle 5

Tabelle 5.

Substanz	M. G.	d bei $\frac{t^0}{4}$		$d\ \frac{14{\cdot}5^0}{4}$ (ber.)	$n_D^{14\cdot5}$	M_D	SiR_D
Si_2Cl_6	269·22	1·5624	15°	1·5630	1·4775	48·71	6·45
Si_3Cl_8	368·37	1·61	15°	1·61	1·5135	68·81	7·02
$Si_2Cl_5(OC_2H_5)$	278·80	1·388	20°	1·395	1·4568	54·41	6·30
$Si_2Cl_4(OC_2H_5)_2$	288·38	1·270	20°	1·276	1·4432	59·94	6·06
$Si_2Cl_3(OC_2H_5)_3$	297·96	1·163	20°	1·169	1·4333	66·28	6·22
$Si_2Cl(OC_2H_5)_5$	317·12	1·092	17°	1·095	1·4205	73·38	3·76
$Si_2(OC_2H_5)_6$	326·70	0·9718	17°	0·9747	1·4134	83·65	5·89

enthält die von Martin mitgeteilten Zahlen nebst den von mir berechneten Refraktionskonstanten. Im Verhältnis zum Siliciumtetrachlorid (vgl. Tabelle 1) zeigen die höheren Chloride Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 eine allmähliche Steigerung des für Silicium hergeleiteten Refraktionsvermögens. Die Steigerung ist indessen nicht der Anzahl direkter $Si-Si$-Bindungen proportional, denn die Differenz zwischen den aus $SiCl_4$ und Si_2Cl_6 erhaltenen Atomrefraktionszahlen ist 1·61, aus Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 dagegen nur 0·57. Die Exaltation beim Übergang des $Si(CH_3)_4$ in $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$ (vgl. Tabelle 2) betrug 1·39 für die D-Linie. Die chlorhaltigen Oxäthylderivate des Si_2Cl_6 zeigen, wenn man von dem für $Si_2Cl(OC_2H_5)_5$ gefundenen, abnorm niedrigen Werte[1]) absieht, eine recht gute Konstanz im Mittel $Si = 6{\cdot}2$. In dem chlorfreien $Si_2(OC_2H_5)_6$ ist das Brechungsvermögen des Siliciums etwas geringer als im Si_2Cl_6 (Differenz 0·56), ein Verhältnis, das mit dem zwischen $SiCl_4$ und $Si(OC_2H_5)_4$ (Differenz 0·70) herrschenden übereinstimmt.

[1]) Wahrscheinlich liegt ein Fehler in der für die Dichte angegebenen Zahl vor.

Experimentalfältet bei Stockholm,
Mai 1915.

Bücherschau.

Die Kultur der Gegenwart, ihre Entwicklung und ihre Ziele. Herausgegeben von Paul Hinneberg. Dritter Teil. Vierte Abteilung. Erster Band. Allgemeine Biologie. Redaktion C. Chun † und W. Johannsen, unter Mitwirkung von A. Güntharst. XI + 691 Seiten. Leipzig und Berlin, Verlag von B. G. Teubner 1915. Preis brosch. M. 21.— geb. in Leinwand M. 23.— in Halbfranz M. 25.—.

Wenn man die Entwicklung der wissenschaftlichen Interessen beim Knaben beobachtet, so findet man, dass viel früher als etwa die physikalischen oder chemischen Neigungen die Liebe zur Beschäftigung mit dem Leben bei den Pflanzen und namentlich den Tieren entsteht. Was hier ontogenetisch am Individium zu beobachten ist, lässt die Wissenschaftsgeschichte phylogenetisch an der Entwicklung der Wissenschaft selbst beobachten. Man hat sich viel früher um Tiere und Pflanzen, als um Mineralien und physikalische Vorgänge bekümmert, und Aristoteles war beispielsweise (im Sinne des 18. Jahrhunderts) ein sehr vollkommener Naturforscher auf dem Gebiet der Lebewesen, während seine Kenntnisse im physikalischen Gebiet gering und im chemischen ungefähr Null waren. Trotzdem stehen gegenwärtig die anorganischen Wissenschaften auf unvergleichlich höherer Entwicklungsstufe als die organischen, gemäss ihrer Stellung im System der Wissenschaften.

Die gleichen Überlegungen machen sich geltend, wenn man den vorliegenden nach vielen Richtungen sehr interessanten Band durchstudiert. Es haben sich ausgezeichnete Vertreter der verschiedensten Gebiete der biologischen Wissenschaft hier vereinigt, um die Grundlage ihrer Disziplin festzustellen. Wir finden Beiträge von E. Baur, P. Boysen-Jensen, P. Claussen, A. Fischel, E. Godlewski, M. Hartmann, W. Johannsen, E. Laqueur, B. Lidforrs, Wo. Ostwald, O. Porsch, H. Przibram, E. Radl, O. Rosenberg, W. Roux, W. Schleip, G. Senn, H. Spemann, O. zur Strassen, und haben daher Gelegenheit zu betrachten, wie sich die Grundlinien der Biologie in den verschiedenen hervorragenden Köpfen darstellen, welche natürlich den allgemeinsten Begriffen der Wissenschaft, der sie ihr Leben gewidmet haben, mit besonderer Sorgfalt nachgegangen sind. Wie es aber der Stellung der biologischen Wissenschaft als beruhend auf dem ganzen Umfang der Ordnungswissenschaften und der energetischen Disziplinen entspricht, so ist von der inneren Ordnung und Übereinstimmung der grundlegenden Anschauungen, wie sie in den genannten Gebieten gegenwärtig der Hauptsache nach durchaus erreicht ist, noch nicht viel zu merken. Beispielsweise nimmt die Definition des Lebens, also der fundamentalen Erscheinung des ganzen gemeinsamen Gebietes, in den Köpfen der verschiedenen Mitarbeiter die scheinbar abweichendsten Formen an, und sieht man zu, woran das liegt, so ist als erste Ursache wohl die ungenügende Entwicklung der ersten Disziplin, der Ordnungswissenschaften sowohl an und für sich, wie auch in den Köpfen der Biologen als Ursache dafür in Anspruch zu nehmen. Die allgemeine Wissenschaftsmethodik selbst ist noch immer ein Problem, das nicht systematisch, sondern nur gelegentlich und darum weder allseitig noch tief genug bearbeitet zu werden

pflegt. Die daraus erfolgenden allgemeinen Nachteile machen sich natürlich nirgend deutlicher geltend, als in einem Werk, das diese erste Grundlage zum Gegenstande hat.

Abgesehen von diesem allgemeinen entwicklungsgeschichtlichen und wissenschaftshistorischen Interesse, wird man fast jedem einzelnen Aufsatz dieser Sammlung auch ein unmittelbares und gegenständliches Interesse, zuweilen sehr hoher Stufe zuerkennen. Alle die wichtigen Fragen, deren Vertiefung nach den stürmischen Jünglingsjahren der Biologie im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts gegenwärtig im Vordergrunde der methodischen Arbeit stehen, werden von berufener Seite erörtert, und die häufig genug auftretende kräftige Einseitigkeit in der Auffassung dieser Probleme ist in dem vorliegenden Falle um so weniger ein Schade, als sie durch entsprechende polare Einseitigkeit in anderen Darstellungen desselben Bandes kompensiert wird, so dass insgesamt doch eine Art gemeinsamer Resultierenden für die gegenwärtige Auffassung der gesamten Biologie herauskommt.

Dies gilt beispielsweise für den letzten Aufsatz von W. Johannsen über die experimentellen Grundlagen der Deszendenzlehre, welcher namentlich dem eingehenden Studium aller derjenigen dringend empfohlen sei, welche die Grundbegriffe der Abstammungslehre auch ausserhalb der Biologie im engeren Sinne, insbesondere auf soziologische Probleme anwenden. Gerade die Schärfe, mit welcher der Autor seinen experimentellen Standpunkt betont und die Anwendungen der gefundenen allgemeinen Beziehungen auf die grosse Entwicklungsgeschichte aller Lebewesen für bedenklich erklärt, wird eine nüchternere und sachgemässere Verwertung der so überaus aufklärenden biologischen Betrachtungsweise in den höheren Gebieten zum Nutzen der Gesamtheit beträchtlich fördern.

So ist abschliessend zu sagen, dass von dem starken konservativen Zug, der sich in anderen Teilen des Gesamtwerkes gelegentlich auffällig bemerkbar machte, gerade in diesem Bande nicht mehr zu merken ist, als zur richtigen Zeichnung des Gesamtbildes notwendig erscheint. *W. O.*

Die Biochemie in Einzeldarstellungen herausgegeben von Aristides Kanitz. Nr. I. Temperatur und Lebensvorgänge von A. Kanitz. IX + 174 Seiten. Berlin, Verlag von Gebrüder Borntraeger 1915. Preis M. 7.50.—.

Der von dem Berichterstatter zu wiederholten Malen geforderte Vorgang, wonach die bisherige Form des umfangreichen Hand- oder Lehrbuches sich in einzelne unabhängig dargestellte und demgemäss auch buchtechnisch als unabhängige Stücke gehandhabte Teilarbeiten auflösen muss, vollzieht sich unwiderstehlich, auch ohne dass auf jene Forderungen direkt oder indirekt Bezug genommen wird. So haben wir es hier mit einer neuen Unternehmung zu tun, die ganz in diesem Sinne gemeint und geordnet ist und wie schon manche vor ihnen die Absicht verfolgt, das überaus mannigfaltig und umfangreich gewordene Gebiet einer Wissenschaft dadurch ihrem eigentlichen Zwecke, nämlich der unmittelbaren Anwendung zugänglich zu machen, dass einzelne Stücke für sich nach ihrem Inhalt und ihren Beziehungen der Nachbargebiete dargestellt werden.

Das vorliegende Heft bezieht sich auf eine Angelegenheit, an deren Entwicklung der Verfasser selbst erheblich beteiligt ist, nämlich das Wiederfinden des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Vorgänge

bei den so überaus mannigfaltigen und verwickelten Erscheinungen des Lebens. Der Fernerstehende wird mit Verwunderung sehen, dass bereits eine ausgiebige Literatur auf Grund entsprechender Experimentaluntersuchungen entstanden ist, und dem Verfasser wird man gern das Zeugnis ausstellen, dass er dieses Material in bester Ordnung und insbesondere mit sachgemässer Kritik darzustellen und zu verwerten gewusst hat. Auch ein anderer Fehler, nämlich der, die allgemeinen Voraussetzungen in allzu breiter Form vorauszuschicken, wo man sie doch in den Spezialwerken sachgemässer zu suchen hat, ist glücklich vermieden, so dass, alles in allem, ein sehr befriedigender erster Anfang des neuen Unternehmens vorliegt. Wünschen wir ihm Glück zu seiner weiteren Entwicklung, was um so aufrichtiger und überzeugter geschehen mag, als es auch in seiner äusseren Form: Weltformat IX, 16 × 22·6 cm, sich als Teil des künftigen Organon der ganzen Wissenschaft erweist. *W. O.*

Einführung in die höhere Mathematik für Studierende und zum Selbststudium von Hans von Mangold. Dritter Band. Integralrechnung. X + 485 Seiten. Leipzig, Verlag von S. Hirzel 1914. Preis M. 13.60, geb. M. 14.60.

Die beiden früheren Teile dieses Werkes sind seinerzeit angezeigt worden, so dass auf jede Mitteilung verwiesen werden darf. Mit dem vorliegenden Band ist das Unternehmen abgeschlossen, dass den Schüler bis in die ersten Gebiete der Differentialgleichungen führt und ihn dann dem Studium der Spezialwerke überlässt. Es sei erinnert, dass das Werk in erster Linie für den Mathematiker und mathematischen Physiker bestimmt ist, woraus sich das zentrale Interesse, um welche sich die Darstellung bewegt, sowie deren Art ergibt. Der Physikochemiker wird daher die Bezugnahme auf seine Probleme vermissen und den Apparat der Beweise für die mathematischen Sätze, die ihn nur wegen ihrer Anwendung interessieren, etwas umständlich finden. *W. O.*

Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik von F. F. Martens. Zweiter Band. Band 55 der Wissenschaft, Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. XV + 455 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig 1915. Ladenpreis brosch. M. 11.—, geb. in Leinwand M. 12.—.

Mit dem vorliegenden zweiten Bande bringt der Verfasser in seiner gelegentlich des ersten bereits geschilderten kurzen, sachgemässen und von einem wohltuend praktischen Sinne überall getragenen Darstellung die Erörterung der Dynamomaschinen, Transformatoren und Apparate für drahtlose Telegraphie. Man kann an dem vorliegenden Bande mit grosser Befriedigung feststellen, wie allmählich auf diesem Gebiete die Abstreifung des alten faltigen und vielfach hinderlichen Schulgewandes und sein Ersatz durch die stramme praktische Kleidung des Technikers erfolgreich bewerkstelligt worden ist. Der, welcher aus ästhetischen Gründen diesen Vorgang beklagt, beweist dadurch nur, dass ihm der Sinn für den sehr hohen ästhetischen Wert einer rein sachgemässen und zielbewussten Darstellung noch nicht aufgegangen ist. Man darf dem Einzelnen eine solche Rückständigkeit nicht übel nehmen, muss doch die ganze Nation sich gegenwärtig auf das angestrengteste bemühen, auch im Gebiet der angewandten Kunst und des Kunstgewerbes den gleichen Vorgang durchzuführen. *W. O.*

Complex Ions in Aqueous Solutions. By Arthur Jaques, Longmanns, Green and Co. VI + 151 Seiten. London, New York, Bombay, Calcutta and Madras 1914. Preis 4/6 sh.

Das Büchlein gibt einen kurzen und, soweit der Berichterstatter den Inhalt geprüft hat, völlig sachgemässen Bericht über den Begriff des komplexen Ions und der Mittel, ihre Existenz und Beschaffenheit nachzuweisen. Eine erschöpfende Darstellung ist nicht beabsichtigt, vielmehr nur eine Einleitung zur Gewinnung der Hauptgesetze und Beziehungen, die erforderlich sind, um auf dem Gebiete weiterzuarbeiten.

Angesichts des mehrfachen literarischen Interesses, welches sich in letzter Zeit für den Begriff des komplexen Ions gezeigt hat, wird es dem Berichterstatter erlaubt sein, darauf hinzuweisen, dass Wort und Begriff (soweit letzterer nicht durch die älteren Forschungen von Hittorf, der noch nicht über den Begriff des Ions im modernen Sinne verfügte, vorbereitet wurde) durch ihn in die Wissenschaft eingeführt worden sind und zwar geschah dieses bereits in den ersten Abhandlungen, welche sich mit der Anwendung der Ionentheorie auf die analytischen Reaktionen beschäftigten. Die späteren Forscher auf dem gleichen Gebiete haben dann den Begriff und Namen aufgenommen und ihn noch vollständiger auszuarbeiten sich bemüht, allerdings nicht ohne eine merkliche Tendenz, den ersten Autor stillschweigend auf die Seite zu schieben. Diese Tendenz ist denn auch bis auf den heutigen Tag bestehen geblieben, wofür auch das vorliegende Büchlein auf seinen ersten Seiten in der geschichtlichen Einleitung Zeugnis gibt. *W. O.*

Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, bearbeitet von H. A. Lorenz, übersetzt von G. C. Schmidt. Dritte Auflage. VII + 602 Seiten. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth 1915. Preis M. 14.—, geb. M. 15.50.

Wenn auch die Neuauflagen dieses ausgezeichneten Werkes nicht so schnell folgen, wie im Interesse der deutschen studierenden Jugend zu wünschen wäre, so bedeutet doch ihr Erscheinen in mässigen Zwischenräumen, dass eine ganz bestimmte, wenn auch nicht hinreichend grosse Gemeinde besteht, welche regelmässigen Gebrauch von diesem vorzüglichen Hilfsmittel der Einführung in die höhere Mathematik macht. Denn es muss doch wieder betont werden, dass es einer der Entdecker der Relativitätstheorie ist, dieser neuen Wendungen unseres wissenschaftlichen Denkens, die an Bedeutung und bevorstehenden Folgen nur mit der kopernikanischen Entdeckung verglichen werden kann, welcher sich hier die überaus dankenswerte Mühe gegeben hat, die Jünger der Wissenschaft in die Handhabung des Werkzeuges einzuführen, dem er jenes grosse Ergebnis dankt. Denn es ist wohlbekannt, dass den Lehrer nicht sowohl der Inhalt des von ihm mitgeteilten, als vielmehr die Art und Weise ausmacht, in welcher er das zu übertragende Wissen sammelt, ordnet, sichert und gegenseitig verankert. Diese schwer fassbaren aber ausserordentlich wirksamen Faktoren sind es, welche den aufstrebenden Jünger unserer Wissenschaft noch erheblich mehr als bisher veranlassen sollten, das unentbehrliche Wissen und Können auf dem Gebiete der höheren Mathematik sich von diesem Meister vermitteln zu lassen. *W. O.*
